Sibiescu Doina

Chimia Compușilor Coordonativi

editia a doua revizuită şi adăugită

Editura pim

Scanned with OKEN Scanner

SIBIESCU DOINA

Chimia compușilor coordinativi

(Ediția a II-a revizuită și adăugită)

Iași, Editura PIM, 2012

Scanned with OKEN Scanner

Referenţi ştiinţifici:

Prof.dr.ing. Sutiman Daniel

Conf.dr.ing. Căilean Adrian

Editura PIM
Editură acreditată CNCSIS – 66/2010
Şoseaua Ştefan cel Mare şi Sfânt nr. 4, Iaşi – 700497
Tel.: 0730.086.676; Fax: 0332.440.730
www.pimcopy.ro

ISBN: 978-606-13-0754-8

(C) 2012. Toate drepturile aparţin autoarelor

Reproducerea parţială sau intergrală a conţinutului prezentat în această lucrare nu se poate face fără acordul prealabil scris al autoarelor

Scanned with OKEN Scanner

Prefaţă

Această carte reprezintă ediţia a doua revizuită şi adăugită a celei din 2005 sub denumirea „Chimia compuşilor coordinativi" .

Disciplina chimia compuşilor coordinativi a fost introdusă în planul de învăţământ de la Facultatea de Chimie Industrială Iaşi pentru prima dată la începutul anilor 1990 ca obiect de studiu facultativ şi apoi la alegere împreună cu alte obiecte.

Înţelegînd importanţa acestei discipline pentru formarea viitorilor ingineri chimişti, mulţi studenţi din anul I au optat pentru alegerea Chimiei compuşilor coordinativi.

O importantă obligaţie a cadrelor didactice o constituie elaborarea şi editarea cursului pe care îl predau studenţilor. Iată din ce cauză pregătirea apariţiei acestei cărţi "Chimia compuşilor coordinativi" a început odată cu predarea de către autoare a cursului cu acelaşi nume prevăzut pentru anul I, semestrul II, la domeniul ingineriei chimice toate specializările.

Este meritul facultăţii noastre de a include pentru prima dată, cu câţiva ani în urmă în planul de pregătire al specialiştilor din industria chimică a acestei discipline, cunoscând faptul că în toate domeniile chimiei, compuşii coordinativi au aplicaţii importante. Foarte mulţi compuşi coordinativi sau combinaţii complexe au aplicaţii în procesele catalitice, în chimia analitică în procesele de separare şi prelucrare a minereurilor în vederea obţinerii metalelor, mai ales a metalelor nobile în procesele electrochimice în special la depunerea metalelor pe suprafaţa altor metale. Foarte mulţi complecşi sunt implicaţi direct în procesele biomedicale. De multă vreme se folosesc în procesele de vopsire coloranţi complexaţi cu diverşi cationi ai metalelor pentru a se obţine vopsiri rezistente în special la tratamente umede.

În această carte autoarea prezintă cunoştinţele de bază pentru înţelegerea chimiei compuşilor coordinativi privitoare la capacitatea cationilor de a forma complecşi şi în special a cationilor metalelor tranziţionale, precum şi a capacităţii

Scanned with OKEN Scanner

de complexare a liganzilor cu referire la diversele tipuri de liganzi în funcţie de atomii donori pe care-i conţin, punând accent pe formarea legăturilor, structură, proprietăţile, stabilitatea şi utilizările acestor compuşi.

În carte este prezentat mai mult material decât se predă şi ar putea fi asimilat într-un singur semestru, de către studenţi. Aceasta presupune că anumite subcapitole sau detalii se vor omite la predare. Includerea materialului suplimentar oferă posibilitatea clarificării anumitor aspecte care s-ar putea ridica pentru cititorii interesaţi.

Mulţumesc tuturor celor care vor dori să se folosească de această carte şi în special celor care vor sugera concret propuneri de îmbunătăţire a ei pentru o viitoare ediţie.

Februarie, 2012 Autoarea

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Prefaţă.....5
1. Norme şi reguli elaborate de Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată pentru denumirea compuşilor anorganici.....11
1.1.Exemple privind nomenclatura compuşilor coordinativi după regulile elaborate deIUPAC.....11
1.2. Formule şi denumiri pentru compuşii de coordinare..... 13
1.2.1. Atomi centrali.....13
1.2.2. Indicarea numerelor de oxidare şi proporţiilor constituenţilor.....13
1.2.3. Prefixe structurale, terminaţii şi ordinea de citire a liganzilor în entităţi de coordinare.....14
1.3. Denumiri pentru liganzi.....14
1.3.1 Liganzi anionici.....14
1.3.2. Liganzi neutri şi cationici.....20
1.3.3.Moduri diferite de legare a unor liganzi.....21
1.3.4.Desemnarea punctelor de coordinare active dintre mai multe posibilităţi.....22
1.3.5.Folosirea abrevierilor.....23
1.4. Complecşi cu molecule sau grupe nesaturate.....25
1.4.1.Desemnarea compoziţiei stoechiometrice şi a structurii.....26
1.4.2.Complecşi ciclopentadienilici: metaloceni.....27
1.5.Desemnarea izomerilor.....29
1.6. Compuşi di- şi polinucleari cu grupe punţi.....32
1.6.1 Compuşi cu atomi sau grupe punţi.....32
1.6.2. Structuri extinse.....36
1.7.Compuşi di-şi polinucleari fără grupe punţi.....37
1.7.1. Legare directă între centrele de coordinare.....37
1.7.2. Agregate din atomi identici.....39
2. Definiţia obiectului de studiu.....43

Scanned with OKEN Scanner

3. Clasificarea compuşilor coordinativi.....47
3.1. Sistematizarea compuşilor coordinativi.....47
3.2.Criterii de clasificare a compuşilor coordinativi.....51
4.Capacitatea elementelor de a forma combinaţii complexe în funcţie de structura electronică.....58
4.1. Grupele 1, 2, 13-18.....58
4.2.Elementele tranziţionale.....88
4.3 Lantanide.....139
4.3.1. Prezentare generală.....139
4.3.2. Numere de coordinaţie şi geometria coordinării atomilor centrali.....142
4.3.3.Tipuri principale de liganzi ce coordinează cu ionii lantanidelor.....150
4.3.4.Chimia coordinării lantanidelor în stările de oxidare +2 şi +4.....181
5. Legătura chimică în combinaţiile complexe.....188
5. 1. Teoria coordinaţiei a lui Werner.....188
5.2. Teoria electronică a legăturii chimice.....189
5.2.1. Legătura ionică.....190
5.2.2. Legătura covalentă.....190
5.3. Teoria legăturii de valenţă.....191
5.4. Teoria câmpului cristalin.....201
5.4.1. Prezentare generală.....201
5.4.2. Factori care influenţează valoarea parametrului Δ.....210
5.4.2.1. Seria spectrochimică.....210
5.4.2.2.Seria nefelauxetică.....214
5.4.3.Culoarea ionilor complecşi explicată prin teoria câmpului cristalin.....215
5.4.3.1. Natura luminii.....215
5.4.3.2.Spectre electronice.....221
5.4.3.2.1.Spectre moleculare.....221
5.4.3.2.2. Legea Lambert – Beer.....224
5.4.3.2.3. Influenţa diferiţilor factori asupra culorii compuşilor coordinativi.....226
5.4.3.3. Spectre de absorbţie ale compuşilor de coordinaţie.....232

Scanned with OKEN Scanner

5.4.3.3.1. Tipuri de legături absorbante (grupe cromofore).....232
5.4.3.3.2. Tipuri de tranziţii electronice.....236
5.4.3.4. Culoarea ionilor complecşi dependentă de structura acestora.....241
5.4.4. Simetria tetraedrică, Simetria plan pătrată, Simetria liniară.....242
5.4.5. Echilbrul plan pătrat↔ tetraedric.....247
5.4.6. Efectul Jahn-Teller.....250
5.4.7.Interpretarea proprietăţilor magnetice ale compuşilor coordinativi ai metalelor tranziţionale cu ajutorul TCC şi TLV.....252
5.5.Teoria orbitalilor moleculari (TOM).....258
6.Proprietăţile compuşilor coordinativi.....263
6.1. Stabilitatea compuşilor coordinativi.....263
6.1.1. Stabilitatea complecşilor în soluţie.Echilibre de coordinare.....265
6.1.2. Stabilitatea cinetică a complecşilor metalelor tranziţionale.....272
6.1.3. Factori care influenţează stabilitatea complecşilor.....274
6.2. Apliarea în practică a solubilităţii diferite a combinaţiilor complexe.....278
6.3. Proprietăţile magnetice ale combinaţiilor complexe.....281
7. Izomeria compuşilor coordinativi.....292
7.1.Izomeria de structură.....292
7.1.1.Izomeria de coordinare.....292
7.1.2. Izomeria de legătură.....294
7.2. Stereoizomeria.....294
7.2.1. Izomeria geometrică.....296
7.2.2. Izomeria optică.....302
8. Structuri ale coloranţilor azoici care determină formarea de complecşi cu cationi ai metalelor tranziţionale.....305
8.1. Consideraţii generale.....305
8.2. Complecşi interni.....309
8.2.1. Complecşi monociclici.....310
8.2.2. Complecşi biciclici.....313
8.2.3. Complecşi policiclici.....321

Scanned with OKEN Scanner

8.3. Complecşi externi.....322
9. Polimeri de coordinaţie.....326
Bibliografie.....335
Sistemul periodic.....340

Scanned with OKEN Scanner

1. Norme şi reguli impuse de Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC) pentru denumirea compuşilor anorganici

Comisia de Nomenclatură a Chimiei Anorganice, care a fost constituită de I.U.P.A.C. după terminarea războiului, a avut sarcina de a revizui complet aşa numitele "Reguli 1940". Acestea au fost reformulate şi publicate în anul 1953 în engleză şi franceză, limbile oficiale ale Uniunii, sub titlul " Reguli tentative pentru nomenclatura chimică anorganică". După o largă studiere şi discutare a lor pe plan internaţional şi după luarea în considerare a criticilor şi comentariilor, ele au fost publicate[1] ca reguli definitive, fiind cunoscute sub denumirea de "Regulile 1957" sau "Cartea roşie". Editarea lor în formă finală este lucrarea unui comitet editorial compus din următorii membri: K.A. Jensen, J. Bénard, A. Ölander şi H. Remy.

"Cartea roşie" a fost revizuită şi extinsă în anul 1970, această a doua ediţie[2] a ei fiind denumită "Regulile 1970". Noua ediţie, publicată în limba engleză, a fost elaborată sub îngrijirea unui comitet editorial compus din următorii membri: R. M. Adams, J. Chatt, W. C. Fernelius, F. Gallais, W. H. Powell şi J. E. Prue[3]. Ea constituie baza prezenţei adaptării în limba română, fiind de asemenea consultată şi versiunea franceză a acestei ediţii, versiune care reprezintă modelul pentru limbile romanice.

1.3 Exemple privind nomenclatura compuşilor coordinativi după regulile elaborate de IUPAC

În cel mai vechi sens, termenul *entitate de coordinare* se referă în general la molecule sau ioni în care există un atom (A) la care sunt ataşaţi alţi atomi (B) sau grupe (C) în număr mai mare decât cel corespunzând valenţei clasice sau

---

[1] I.U.P.A.C., "Nomenclature of Inorganic Chemistry – Nomenclature de Chimie Minérale – 1957", Butterworths Scientific Publications, London, 1959.

[2] I.U.P.A.C., "Nomenclature of Inorganic Chemistry " , Second Editions, Definitive Rules 1970, Butterworths, London, 1971; Pure and Applied Chemistry, 28, No1. (1971).

[3] O parte dintre aceştia făceau parte din Comisia de Nomenclatură a Chimiei Anorganice din cadrul I.U.P.A.C. în perioada anilor 1959 – 1971, perioadă în care a fost elaborată cea de-a doua ediţie a cărţii "Cărţii Roşii".

Scanned with OKEN Scanner

stoechiometrice a atomului (A). În sistemul de nomenclatură dezvoltat iniţial pentru aceşti compuşi în cadrul acestei definiţii înguste s-a dovedit folositor pentru o mult mai largă clasă de compuşi şi, pentru scopurile nomenclaturii, restricţia " în număr mai mare decât valenţa stoechiometrică" urmează să fie omisă.

Orice compus format prin adiţia unuia sau mai multor ioni şi / sau molecule la unul sau mai mulţi ioni şi / sau molecule poate fi numit, conform aceluiaşi sistem, drept compus de coordinare[4]. Efectul acestei definiţii este acela că pune mulţi compuşi simpli şi binecunoscuţi sub aceleaşi reguli de nomenclatură cu cele acceptate pentru compuşii de coordinare. Astfel diversitatea denumirilor este redusă şi de asemenea sunt evitate multe controverse. Nu se intenţionează a implica existenţa nici unei analogii constituţionale între compuşi diferiţi numai din cauză că ei sunt numiţi printr-un sistem comun de nomenclatură. Sistemul poate fi extins la mulţi compuşi de adiţie.

În regulile care urmează anumiţi termeni sunt folosiţi în sensurile următoare: atomul notat mai sus (A) este cunoscut ca atom *nuclear* sau *central* şi toţi ceilalţi atomi care sunt direct ataşaţi la (A) sunt cunoscuţi ca atomi coordonatori[5]. Fiecare atom central (A) are un număr de coordinare[6] caracteristic, care este numărul de atomi direct ataşaţi de el. Atomii (B) şi grupele (C) se numesc lignzi. O grupă conţinând mai mult decât un atom coordinator potenţial se numeşte un ligand *multidentat,* numărul de atomi coordonatori potenţiali fiind indicat prin termenii *unidentat, bidentat,* etc. Un ligand chelatic este un ligand ataşat la un atom central prin doi sau mai mulţi atomi coordinatori, pe când o *grupă punte* sau o *grupă de legătură* este ataşată la mai mult decât un centru de coordinare. Întregul ansamblu de unu sau mai mulţi atomi centrali cu liganzii lor ataşaţi este numit o

---

[4] Termenii *compuşi de coordinaţie* sau *compuşi coordinativi* pot fi de asemenea folosiţi.

[5]Termenii folosiţi în acelaşi sens sunt următorii: atomi donori, atomi coordinaţi, (de la termenul francez "atomes coordinants"), atomi ligativi (de la termenul englez " ligating atoms"), ligatori(de la termenul "ligators") şi lianţi(de la termenul francez" liants"). Se recomandă a reduce cel puţin această varietate.

[6] În limba engleză este folosit şi termenul "ligancy", iar în limba franceză este folosit termenul " coordinence".

Scanned with OKEN Scanner

entitate de coordinare, care poate fi un cation, un anion sau o moleculă fără sarcină. O entitate polinucleară este una care conţine mai mult decât un atom nuclear, numărul lor fiind desemnat prin termenii mononuclear, dinuclear etc.

Notă: Folosirea a două serii de prefixe numerice (uni-, bi-, tri-, sau ter-, quadri-, quinque-, sexi-, septi-, octa- şi multi- dentat şi mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, octa-, şi poli-nuclear) este dictată de consecvenţa folosirii prefixelor latine cu cuvinte de origine latină şi a prefixelor greceşti cu cuvinte de origine greacă[7].

1.2. Formule şi denumiri pentru compuşii de coordinare

1.2.1. Atomi centrali

În *formule* practica uzuală este de a plasa mai întâi simbolurile pentru atomul sau atomii centrali (exceptând formulele structurale), apoi cele pentru liganzii ionici şi neutri şi includerea întregii entităţi complexe în paranteze pătrate[8]. Ordinea în cadrul fiecărei clase trebuie să fie cea alfabetică a simbolurilor. În *denumiri* atomul sau atomii centrali trebuie să fie plasaţi după liganzi. Două feluri de prefixe multiplicative sunt folosite în cadrul denumirii complete a entităţii de coordinare: seria di-, tri-, etc., derivată de la numeralele cardinale greceşti ,cu expresii simple şi seria bis, tris, tetrakis, etc., derivată de la formele adverbiale ale numeralelor greceşti, cu expresii complexe sau în scopul evitării ambiguităţii. Parantezele sunt obişnuit folosite cu prefixe numerice multiplicative ca şi în nomenclatura organică. Secvenţa pentru paranteze în denumiri este {[()]}.

1.2.2. Indicarea numerelor de oxidare şi proporţiilor constituenţilor

Denumirile entităţilor de coordinare au urmărit întotdeauna a indica sarcina atomului (ionului) central de la care derivă entitatea. Suma algebrică a sarcinilor

---

[7] În practică, folosirea prefixelor greceşti la cuvântul dentat este admisă. Aceste prefixe sunt utilizate la cuvântul coordinat, însă nu la fel ca în maniera franceză (ex. "complexes hexacoordonnés şi "systèmes multicoordonnés"). Versiunea engleză foloseşte numeralele cardinale ca prefixe la cuvântul coordinat (de exemplu: "six-coordinated complexes")

[8] În astfel de cazuri, cum este derivatul etilenic al $PtCl_2$, unde formula adevărată este dublul formulei empirice, complexul trebuie să fie scris $[\{PtCl_2(C_2H_4)\}_2]$ şi nu $[PtCl_2(C_2H_4)]_2$ sau $[Pt_2Cl_4(C_2H_4)_2]$

Scanned with OKEN Scanner

constituienţilor constituie sarcina entităţii de coordinare, de aceea informaţia necesară poate fi obţinută indicându-se fie numărul Stock (sarcina formală la ionul central, cu alte cuvinte numărul de oxidare), fie numărul Ewens-Basset (sarcina la ionul întreg); (la folosirea numerelor Ewens-Basset zero se omite). O altă alternativă o constituie indicarea proporţiilor constituenţilor prin intermediul prefixelor stoechiometrice

Exemple:

1. $K_3[Fe(CN)_6]$	Hexacianoferat (III) de potasiu Hexacianoferat (-3) de potasiu Hexacianoferat de tripotasiu
2. $K_4[Fe(CN)_6]$	Hexacianoferat (II) de potasiu Hexacianoferat (-4) de potasiu Hexacianoferat de tetrapotasiu

1.2.3. Prefixe structurale, terminaţii şi ordinea de citire a liganzilor în entităţi de coordinare

Informaţii structurale pot fi date în formule şi denumiri prin prefixe ca cis, trans, fac, mer, etc. Anionilor li se dă terminaţia –at., cationilor şi moleculelor neutre nu li se dau nici o terminaţie distinctă. Pentru denumirea ligantilor vezi 1.3. Liganzii sunt aranjaţi în ordine alfabetică independent de numărul fiecăruia. Denumirea unui ligand este tratată ca o unitate. Astfel "diammin" este considerat la litera "a" şi "dimetilamin" la litera "d".

1.3. Denumiri pentru liganzi

1.3.1 Liganzi anionici[9]

Denumirile pentru liganzi anionici , fie anorganici sau organici, se termină în **-o**. În general,

[9]Drept termen general pentru liganzii anionici poate fi folosit 'aniono', de exemplu, ion de tetraammindianionocobalt (III). Termenul de 'acido' nu este recomandat

Scanned with OKEN Scanner

dacă denumirea anionului se termină în **–ură**[10] sau **–id/ -idă**, aceste terminaţii sunt înlocuite cu **–ido**; dacă denumirea anionului se termină în **–it** sau **at** atunci se adaugă terminaţia **–o**. De exemplu: $(CH_3)_2P^-$, dimetilfosfido; $N_2H_3^-$, hidrazido; CH_3OSOO^-, metil-sulfito; CH_3COO^-, acetato. Pentru liganzii anionici anorganici conţinând prefixe numerice sunt necesare paranteze, cum este (trifosfato).

De asemene sunt necesare paranteze pentru analogii tio, seleno şi teluro ai anionilor oxo conţinând mai mult decât un atom, cum este (tiosulfato).

Exemple[11]:

1. $Na\,[B(NO_3)_4]$ — tetranitratoborat (1-) de sodiu
   tetranitratoborat (III) de sodiu
   tetranitrato bor(III) de sodiu

   $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ — bis(tiosulfato)argintat(3-) de sodiu
   bis(tiosulfato)argintat(I) de sodiu
   bis(tiosulfato)argint(I) de sodiu

O serie de anioni nu urmează exact regula descrisă anterior, formele modificate ale denumirilor acestor liganzi anionici, în unele cazuri alături cu formele regulate, sunt date în tabelul 1.3.1.

Pentru hidrogenul coordinat se foloseşte atât forma regulată hidrido cât şi forma modificată hidro, aceasta din urmă însă numai la compuşi ai borului. Pentru fluorură, clorură, bromură, iodură, seleniură, telurură, azotură, imidură, amidură, hidroxilamidură şi cianură se folosesc formele modificate fluoro, cloro, bromo, iodo, seleno, teluro, azido[12], imido, amido, hidroxilamido şi respectiv ciano.

---

[10] În limba franceză terminaţia 'uree' este în general înlocuită cu 'uro'. De exemplu, termenii 'sulfure', 'disulfure','nitrure' şi 'azoture' se modifică în 'sulfuro', 'disulfuro', 'nitruro', 'azoturo'. În limba română s-a adoptat practica limbii engleze din motivul indicat în nota 14.

[11] Pentru mulţi compuşi, numărul de oxidare al atomului central şi/sau sarcina la ion sunt bine cunoscute astfel încât nu este necesar a se folosi fie un număr Stock, fie un număr Ewens- Bassett. Cu toate acestea nu este greşit a se folosi astfel de numere.

[12] Pentru forma în limba franceză a se vedea nota 10.

Scanned with OKEN Scanner

În nomenclatura anorganică se folosesc formele peroxo, metoxo etc., iar în conformitate cu practica nomenclaturii organice, formele peroxi, metoxi etc., sunt de asemenea folosite însă nu recomandate.

Tabelul1.3.1. Denumiri pentru liganzi

Atom , ion sau moleculă	Denumire	
	anion	ligand
1	2	3
H^-	hidrură	hidrido
F^-	fluorură	fluoro
Cl^-	clorură	cloro
ClO^-	hipoclorit	hipoclorito
ClO_2^-	clorit	clorito
ClO_3^-	clorat	clorato
ClO_4^-	perclorat	perclorato
Br^-	bromură	bromato
I^-	iodură	iodo
O^{2-}	oxid	oxo
O_2^{2-}	peroxid	peroxo
H_2O		aqua
HO^-	hidroxid	hidroxo
HO_2	hidrogenoperoxid	hidrogenoperoxo
S^{2-}	sulfură	tio, sulfido
HS^-	hidrogenosulfură	mercapto
S_2^{2-}	disulfură	disulfido
SO_2	sulfoxilat	sulf-dioxid
SO_3^{2-}	sulfit	sulfito
HSO_3^-	hidrogensulfito	hidrogenosulfito
$S_2O_3^{2-}$	tiosulfat	tiosulfato
SO_4^{2-}	sulfat	sulfato
Se^{2-}	seleniură	seleno
SeO_3^{2-}	selenit	selenito
SeO_4^{2-}	selenat	selenato
Te^{2-}	telurură	teluro
N^{3-}	nitrură	nitrito
N_3^-	azotură	azido
NH^{2-}	imidură	imido
NH_2^-	amidură	amido
$N_2H_3^-$	hidrazidă	hidrazido
NO_2^-	nitrit	nitrito

Scanned with OKEN Scanner

1	2	3
NO_3^-	nitrat	nitrato
$N_2O_2^{2-}$	hiponitrit	hiponitrito
P^{3-}	fosfură	fosfido
PO_4^{3-}	fosfat	fosfato
$P_2O_7^{4-}$	difosfat	difosfato
AsO_4^{2-}	arsenat	arsenato
CO		carbonil
CO_2		carbon-dioxid
CH_3O^-	metoxid	metoxo
$C_2H_5O^-$	etoxid	etoxo
CN^-	cianură	ciano
OCN^- NCO^-	cianat	cianato izocianato
ONC^-	fulminat	fulminato
SCN^- NCS^-	tiocianat	tiocianato izotiocianat
$SeCN^-$ $NCSe^-$	selenocianat	selenocianato izoselenocianato
CO_3^{2-}	carbonat	carbonato
HCO_3^-	hidrogenocarbonat	hidrogenocarbonato
CH_3COO^-	acetat	acetato
$C_2O_4^{2-}$	oxalat	oxalato

Exemple:

Pentru a ilustra aranjarea alfabetică în exemplele care urmează, litera care determină această aranjare în fiecare denumire de ligand este tipărită aldin, aceasta neconstituind însă o regulă de nomenclatură.

1. $K_2[OsCl_5N]$ Pentacloronitridoosmat(2-) de potasiu

   Pentacloronitridoosmat(VI) de potasiu

   Tetrahidroxoaurat (1-) de potasiu

3. $K[Au(OH)_4]$ Tetrahidroxoaurat (III) de potasiu

   Tetrahidroxoaur (III) de potasiu

Scanned with OKEN Scanner

4. $K[CrF_4O]$. Tetrafluorooxocromat (1-) de potasiu
Tetrafluorooxocromat (V) de potasiu
Tetrafluorooxocrom (V) de potasiu

5. [AsS4]3- Ion de tetratioarsenat(3-)
Ion de tetratioarsenat(V)
Ion de tetratioarsen(V)

Cu toate că radicalii hidrocarburilor comune se comportă în general ca anioni atunci când sunt ataşaţi la metale şi de fapt sunt uneori întâlniţi ca anioni, prezenţa lor în entităţile de coordinare este indicată prin denumirile obişnuite ale radicalilor chiar dacă ei sunt consideraţi ca anioni în calcularea numărului de oxidare. De exemplu, compusul $K[SbCl_5(C_6H_5)]$ se va numi pentacloro (fenil) antimonat (1-) de potasiu sau pentacloro (fenil) antimonat(V) de potasiu, denumiri în care parantezele sunt folosite pentru a evita confuzia cu un radical clorofenil, C_6H_4Cl, sau pentaclorofenil, C_6Cl_5.

Liganzilor derivaţi de la compuşi organici prin pierderea de protoni (alţii decât cei menţionaţi în 1.3. li se dă terminaţia **–ato**. Se folosesc paranteze pentru a separa toate aceste denumiri de liganzi fără a ţine seama dacă ei sunt substituiţi sau nesubstituiţi, de exemplu, (benzoato), (p- clorofenolato), [2-(clorometil)-1-naftolato]. Dacă ligandul coordinează fără pierdere de protoni, denumirea compusului organic este folosită nealterată). Când un compus organic neutru formează liganzi cu sarcini diferite prin pierderea unor numere diferite de protoni, sarcina trebuie să fie desemnată în paranteze după denumirea ligandului; de exemplu $-OOCCH(O^-)CH(OH)COO^-$ este tartrato (3-) şi $-OOCCH(OH)CH(OH)COO^-$ este tartrato (2-). Folosirea numerelor Ewens – Bassett ca parte a denumirii ligandului necesită folosirea de paranteze pătrate în jurul denumirilor liganzilor şi de prefixe multiplicative bis, tris etc. în loc de di, tri etc. Chimiştii anorganicieni au folosit forme uzuale şi vechi de denumiri pentru mulţi dintre liganzii comuni : acetilaceton, 8-hidroxil chinolin sau oxin, dipiridil, tripiridil, etc., în loc de 2,4-pentandion, 8-chinolinol, 2,2'-bipiridin(bipiridil),

Scanned with OKEN Scanner

2,2': 6',2'' - terpiridin etc. În interesul unei nomenclaturi uniforme a compuşilor organici şi compuşilor de coordinare, denumirile folosite aici pentru liganzii organici sunt în acord cu regulile elaborate pentru Nomenclatura chimiei organice. De exemplu, compusul $[Cu(C_5H_7O_2)_2]$ se va numi bis(2,4-pentandionato)cupru sau (2,4 pentandionato)cupru(II). Atunci când o moleculă ca dioxima 2,3 butandionei coordinează prin pierdere de protoni, denumirea ei se va scrie 2,3 butandion-dioximato, marcând inversarea denumirii printr-o liniuţă de despărţire[13].

1.3.2 - Liganzi neutri şi cationici

Denumirea unei molecule coordinate se va folosi fără nici o modificare cu excepţia cazurilor speciale indicate în 1.3 şi a faptului că atunci când denumirea se termină cu litera "-ă ", această literă se elidează. Toţi liganzii neutri, alţii decât cei indicaţi în 1.3 se separă cu paranteze. Atunci când moleculele de tipul dipoximei 2,3-butandionei şi fosfitului de trifenil sunt coordinate, ele se vor scrie sub forma denumirilor inversate: 2,3- butandion-dioximă (cu elidarea literei terminale"-ă") şi trifenil- fosfit[13].

Exemple:

1. $[CoCl_2(C_4H_8N_2O_2)_2]$ bis(2,3-butandion-dioxim)diclorocobalt
   bis(2,3-butandion-dioxim)diclorocobalt(II)

2. cis-$[PtCl_2(Et_3P)_2]$ cis-diclorobis(trietilfosfin)platină
   cis-diclorobis(trietilfosfin)platină(II)

3. $[Fe(bpy)_3]Cl_2$ clorură de tris(2,2'-dipiridin)fier(2+)
   clorură de tris(2,2'-dipiridin)fier(II)

4. $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ tricloro(etilen)platinat(1-) de potasiu sau
   tricloro(etilen)platinat(II) de potasiu sau

[13] În limba franceză au fost introduse denumirile inversate pentru astfel de cazuri, urmându-se practica din limba engleză. În limba română nu este obligatorie folosirea liniuţelor de despărşire, putându-se urma exemplu limbii franceze. Este necesar a se postra consecvenţă în forma adoptată în aceeaşi lucrare.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă denumirea inversată a unui ligand neutru are terminaţia "-ură", aceasta se va schimba în terminaţia "-id"[14]. De exemplu , izocianura de fenil are denumirea inversată fenil- izocianură care se va modifica în fenil- izocianid.

Exemplu: $[Cr(C_6H_5NC)_6]$ hexakis(fenil-izocianid)crom

hexakis(fenil-izocianid) crom(0)

Apa şi amoniacul ca liganzi neutri în complecşi de coordinare sunt numiţi 'aqua '(termene vechi 'aquo') şi, respectiv, 'ammin'. De exemplu, compusul $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ se va numi clorură de hexaaquacrom (3+) sau triclorură de hexaaquacrom, iar compusul $[Co(NH_3)_6]Cl(SO4)$ se va numi clorură-sulfat de hexaammincobalt(3+) sau clorura de hexaammincobalt (III).

Grupele NO şi CO, atunci când sunt legate direct la un atom metalic se numesc nitrozil şi, respectiv, carbonil. Aceşti liganzi sunt trataţi ca neutri la calcularea numărului de oxidare. De exemplu, compusul $K[Co(CN)(CO)_2(NO)]$ se va numi dicarbonilcianonitnrozilcobaltat (1-) de potasiu sau dicarbonilcianonitrozilcobaltat(0) de potasiu.

Denumirea unui cation coordinatat este folosită fără modificare atunci când nu este posibilă nici o ambiguitate.

Exemple:

1. $[PtCl_2\{H_2NCH_2CH(NH_2)CH_2NH_3\}]Cl$

   clorură de dicloro (2,3-diamonopropilamoniu) platină (1+)

   clorură de dicloro (2,3-diamonopropilamoniu) platină (II)

2. $[NiCl_3(H_2O)\{N(CH_2CH_2)_3NCH_3\}]$

   aquatricloro{1-metil-4-aza-1-azoniabiciclo[2,2,2]octan}nichel

   aquatricloro{1-metil-4-aza-1-azoniabiciclo[2,2,2]octan}nichel (II).

---

[14] Această practică după modelul denumirilor engleze nu este introdusă şi în limba franceză, în care se folosesc denumiri de tipul"hexakis(phenyilisocyanure)chrome". În limba română astfel de denumiri (de exemplu, hexakis(fenil-izocianur)crom) nu sunt acceptate din motive lingvistice.

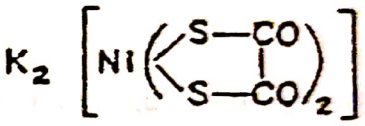
Scanned with OKEN Scanner

1.3.3. Moduri diferite de legare a unor liganzi

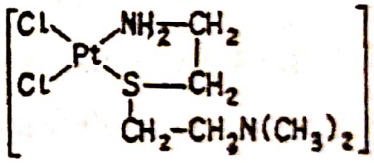
Diferitele puncte de ataşare ale unui ligand pot fi notate prin adăugarea la sfârşitul denumirii ligandului a simbolului sau simbolurilor scrise cu litere cursive pentru atomul sau atomii prin care se efectuează ataşarea. Astfel, anionul ditiooxalato poate fi ataşat prin S sau O şi aceste două moduri de ataşare se disting prin denumirile ditiooxalato-S,S' şi, respectiv, ditiooxalato-O,O'. În unele cazuri sunt în uz denumiri diferite pentru moduri diferite de ataşare, de exemplu, tiocianato (-SCN) şi izotiocianato (-NCS), nitro (NO_2) şi nitrito (-ONO). În absenţa cunoaşterii structurii privitoare la legarea existentă trebuie să se folosească tiocianato şi nitrito.

Exemple:

1. bis(ditiooxalato-S,S')nichelat(2-) de potasiu
   bis(ditiooxalato-S,S')nichelat(II) de potasiu



2.dicloro[N,N-dimetil-2,2'-tiobis(etilamin)-S,N']platină
  dicloro[N,N-dimetil-2,2'-tiobis(etilamin)-S,N']platină(II)



3. tetranitroplatinat(2-)de potasiu
   tetranitroplatinat(II) de potasiu

$K_2[Pt(NO_2)_4]$

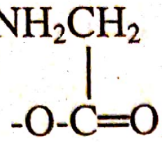
4.sulfat de pentaaminitritocobalt(2+) $[Co(NCS)(NH_3)_5]SO_4$
  sulfat de pentaaminitritocobalt(III)

5. clorurădepentaaminizotiocianatocobalt(2+) $[Co(NCS)(NH_3)_5]Cl_2$
  clorură de pentaaminizotiocianatocobalt(III)

Există unii liganzi care ocazional coordinează într-o manieră cu totul diferită de modul normal. Uneori modul de coordinare poate fi indicat prin denumirile liganzilor; alteori, desemnînd cu simbol sau simboluri în litere cursive atomul sau atomii ligandului prin care are loc coordinarea.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple:

1 

glicinato-O,N

(unde –O,N este omis, el este subînţeles)

2.— NH_2CH_2COOH glicin-N

3.— $\bar{O}OCCH_2NH_2$ glicinato-O

4.— $\bar{O}OCH_2NH_3^+$ glicin-O

5. $[Pt(CH_3)_3\{CH(COCH_3)_2\}(bpy)$ (1-acetilacetonil)(2,2'-bipiridin)trimetilplatină

sau

(2,2'-bipiridin)(diacetilmetil) trimetilplatină

sau

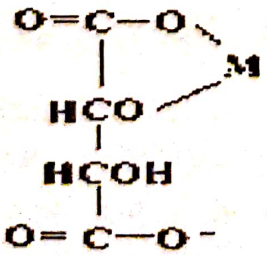
(2,2'-bipiridin)trimetil (2,4-pentandionato-C^3)platin

(pentru semnificaţia lui - C^3 vezi 1.3.4)

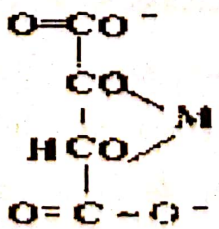
1.3.4. Desemnarea punctelor de coordinare active dintre mai multe posibilităţi

În unele cazuri pot fi implicate mai multe puncte de coordinare posibile. Diferitele poziţii posibile pot fi indicate prin atomii particulari prin care are loc coordinarea: cisteinato-S,N, cisteinato-O,N etc.Dacă acelaşi element este implicat în diferitele posibilităţi, poziţia în catena sau ciclul la care elementul este ataşat se indică prin indici numerici aşezaţi la dreapta sus.

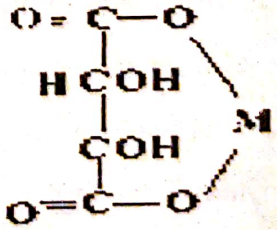
Exemple :



1. tartrato(3-)-O^1, O^2



tartrato(4-)-O^2, O^3



tartrato(2-)-O^1, O^4

2.$CH_3COCHCOCH_3$; 2,4-pentandionato-C^3-sau 1-acetilacetonil- sau diacetilmetil-.

Scanned with OKEN Scanner

În astfel de cazuri este preferabil ca textul să fie ilustrat cu formulele structurale.

1.3.5. Folosirea abrevierilor

În literatura compuşilor de coordinare se folosesc extensiv, mai ales în formule, abrevieri pentru denumirile unor liganzi. O listă de abrevieri comune este dată la punctul (9) de mai jos. S-au dezvoltat însă practici divergente care au dus la confuzii. Următoarele reguli simple trebuie să guverneze folosirea abrevierilor:

1. trebuie să se presupună că cititorul nu va fi familiar cu nici una din cele mai comune abrevieri. În consecinţă, fiecare lucrare trebuie să explice abrevierile folosite în ea.
2. Abrevierile trebuie să fie scurte-în general nu mai mult de patru litere.
3. Abrevierile trebuie să fie de aşa natură încât să nu cauzeze confuzie cu abrevierile comun acceptate folosite pentru radicali organici: Me(metil), Et (etil), Ph (fenil) etc.
4. Toate abrevierile pentru liganzi, exceptând L- abrevierea generală pentru ligand- şi acelea indicate cu litere mari la punctul(6), trebuie să fie scrise cu litere mici: en, pn, pby, tren etc; M trebuie să fie abrevierea generală pentru metal.
5. Abrevierile nu trebuie să implice liniuţe: de exemplu, phen şi o-phen pentru o-fenantrolină (sau 1,10-fenantrolină).
6. Compusul neutru şi ionul ligand derivat de la el trebuie să se diferenţieze clar.

Hacac	acetilacetonă
acac	acetilacetonato
H_2dmg	dimetilglioximă(dioxima 2,3- butandionei)
Hdmg	dimetilglioximato(1-)
dmg	dimetilglioximato(2-)
H_4edta	acid etilendiamintetraacetic
Hedta sau edta	ioni coordinaţi derivaţi de la H_4edta

7. În folosirea abrevierilor trebuie luată precauţia de a nu produce confuzie cu simbolurile. Abrevierile trebuie să fie separate de simboluri sau puse în parenteze.

Scanned with OKEN Scanner

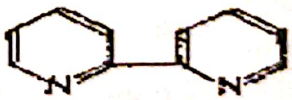
$[Co(en)_3]^{3+}$ sau $[Co\ en_3]^{3+}$ şi nu $[Coen_3]^{3+}$

8. Abrevierile pentru molecule sau ioni combinate cu simboluri folosite comun pentru grupe organice (aşa ca Eten pentru N-etiletilendiamină; Meacac pentru 3-metil-2,4-pentandionă (metilacetilacetonă); Etbg pentru etilbiguanid) se recomnadă a fi evitate. Sunt preferabile formulele simplificate sau acelea folosind simboluri pentru grupuri organice, de exemplu, $HCEtAc_2$ pentru $CH_3COCH\,(C_2H_5)COCH_3$.
9. Abrevieri folosite în mod curent sunt:

Grupe anionice (se dau acizii de bază)

Hacac	acetilacetonă(2,4-pentandionă)	$CH_3COCH_2COCH_3$
Hbg	biguanid	$H_2NC(NH)NHC(NH)NH_2$
H_2dmg	dimetilglioximă(dioxima 2,3- butandionei)	$CH_3C(=NOH)C(=NOH)CH_3$
H_4edta	acid etilendiamintetraacetic,	$(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$
H_2ox	acid-oxalic	HOOC-COOH

Grupe neutre

bpy	2,2'-bipiridină sau 2,2'-bipiridil	
diars	o-fenilenbis(dimetilarsină)	$(CH_3)_2AsC_6H_4As(CH_3)_2$
dien	dietilentriamină	$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$
en	etilendiamină	$H_2NCH_2CH_2NH_2$

Scanned with OKEN Scanner

diphos	etilenbis(difenilfosfină)	$Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$
phen	1,10-fenantrolină	
pn	propilendiamină,	$H_2NCH(CH_3)CH_2NH_2$
py	piridină	
tren	2,2',2''-triaminotrietilamină,	$(H_2NCH_2CH_2)_3N$
trien	trietilentetraamină,	$(H_2NCH_2CH_2NHCH_2)_2$
ur	uree	$(H_2N)_2CO$

1.4. Complecşi cu molecule sau grupe nesaturate

Se cunosc o mare varietate de compuşi hidrocarbură nesaturată-metal. În mulţi din aceştia atomul metalului este legat de doi sau mai mulţi atomi contigui ai ligandului mai curând decât de un atom specific. Deoarece electronii care constituie sistemul π în ligand sunt implicaţi în legătura metal - ligand, aceşti compuşi au fost numiţi complecşi π. Cu toate acestea natura exactă a legării este adesea nesigură. Prin urmare, pare raţional a indica atomii legaţi de atomul metalului într-o manieră complet independentă de implicaţii teoretice. De asemenea are loc ataşarea unui metal la atomi adiacenţi în alţi liganzi decât hidrocarburi nesaturate: de exemplu, la C=N-, -N=N-, >N-N<, O = O, O - O^{2-}.

Este de dorit a avea un sistem de nomenclatură în aşa fel încât să nu fie necesară nici o modificare majoră atunci când starea de cunoaştere se dezvoltă de la aceea a compoziţiei stoechiometrice la aceea a detaliilor complete ale structurii. Aceasta se poate face prin aplicarea regulilor de mai jos şi necesită numai ca ligandul să poată fi numit şi ca atomii coordinatori să poată fi desemnaţi prin reguli de nomenclatură organică.

Scanned with OKEN Scanner

1.4.1. Desemnarea compoziţiei stoechiometrice şi a structurii

Denumirea grupei ligand este dată în maniera uzuală.

Exemple:

1. $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ — tricloro(etilen) platinat (1-) de potasiu; tricloro(etilen) platinat(II) de potasiu

2. $[Cr(C_6H_6)_2]$ — bis(benzen)crom; bis(benzen)crom(0)

Desemnarea structurii unde toţi atomii dintr-o catenă sau dintr-un ciclu sunt legaţi de atomul central. Denumirea grupei ligand este dată ca mai sus însă cu prefixul η, care poate fi citit eta sau hapto[15].

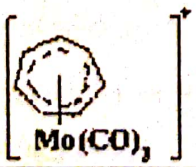
Exemnple:

1. $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ — tricloro(η -etilen)platinat (1-) de potasiu; tricloro(η-etilen)platinat (II) de potasiu

2. $[Cr(C_6H_6)_2]$ — bis(η-benzen)crom; bis(η-benzen)crom(0)

3. $H(C_5H_5)_2]$ — bis(η-ciclopentadieni)hidridoreniu; bis(η-ciclopentadieni)hidridoreniu(III)

4. $[Co(C_5H_5)(C_5H_6)]$ — (η-ciclopentadien)(η-ciclopentadienil)cobalt; (η-ciclopentadien)(η-ciclopentadienil)cobalt(I)

5. 

ion de tricarbonil (η-cicloheptatrieniliu)molibden(1+); ion de tricarbonil (η-cicloheptatrieniliu)molibden(0)

[15] F.A. COTTON, J.Amer.Chem.Soc.,90, 6230(1968).

Scanned with OKEN Scanner

1.4.2 Complecşi ciclopentadienilici: metaloceni

Termenul general pentru coplecşii η-ciclopentadienilici şi derivaţii lor este metaloceni. Denumirea uzuală pentru bis(η-ciclopentadienil)fer sau bis(η-ciclopentadienil)fer(II), $Fe(C_2H_5)_2$, este ferocen. Pentru tetrafluoroboratul de bis(η-ciclopentadienil)fer(1+) sau tetrafluoroboratul de bis(η-ciclopentadienil)fer(III) se pot folosi denumirile uzuale tetrafluorborat(1-) de ferocen(1+) sau tetrafluorborat de feroceniu, $[Fe(C_2H_5)_2]$ $[BF_4]$.

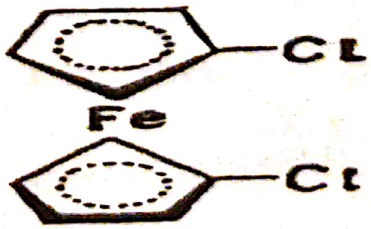
Termenul "compuşi sandwich" este de asemenea un termen general spre a fi folosit pentru a desemna în mod specific metalocenii. O denumire "ocen" (nichelocen, cobaltocen, osmocen etc.) nu trebuie să fie folosită pentru compuşii individuali (cel puţin atât timp cât chimia lor organică nu este atât de bine dezvoltată ca cea a ferocenului). Trebuie să fie evitată introducerea altor denumiri uzuale ca cimantren şi citizel.

Derivaţi ai ferocenului

Derivaţii ferocenului sunt denumiţi prin folosirea de prefixe şi sufixe pentru substituenţii organici însă, orice substituent poate fi indicat printr-un prefix. Deoarece toate poziţiile la ciclurile ciclopentadienice pot fi considerate echivalente, substituenţilor li se dau cele mai mici numere posibile fără a ţine sema de legarea la fer. Al doilea ciclu ciclopentadienic este numerotat cu numere prime:1', 2' etc. Dacă structura compusului conţine două grupe ferocen, numere secunde şi terţe (1", 12"' etc.) sunt folosite pentru al treilea şi al patrulea ciclu ciclopentadienic.

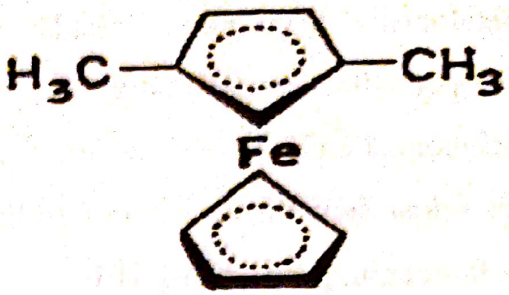
Exemple:

1. 1,1' – dicloroferocen



Scanned with OKEN Scanner

2. 1,3 – dimetilferocen



Radicali ferocenili

Derivaţii ferocenului conţinând o grupă principală care poate fi desemnată printr-un sufix pot fi în mod alternativ denumiţi ca un compus organic de bază cu un radical al ferocenului drept substituent. Atunci când este necesar sunt folosite denumiri de radicali ca ferocenil, ferocendiil şi ferocentriil.

Exemple:

1. $(C_{10}H_9Fe)$-$COCH_3$ ferocenil-metil-cetonă sau acetilferocen

2. $(C_{10}H_9Fe)$-CHO ferocencarbaldehidă sau formilferocen

3. $(C_{10}H_9Fe)$-CH_2OH ferocenilmetanol sau (hidroximetil)ferocen

4. $(C_{10}H_9Fe)$-COOH acid ferocencarboxilic sau carboxiferocen

5. $(C_{10}H_9Fe)$-$As(C_6H_5)_2$ difenil(ferocenil)arsină sau (difenilarsino)ferocen

Scanned with OKEN Scanner

1.5. Desemnarea izomerilor

Izomeria în cazul compuşilor de coordinare poate apărea în mai multe feluri

a) Atomii diferiţi ai ligandului prin care are loc coordinarea la un atom central.

b) Coordinarea de liganzi izomeri – indicată prin denumirea ligandului:

$H_2NCH(CH_3)CH_2NH_2$ 1,2 – propandiamină

$CH_3NHCH_2CH_2NH_2$ N – metiletilendiamină

c) Interschimb de ioni între sfera de coordinare şi sfera ionică – indicat prin denumiri:

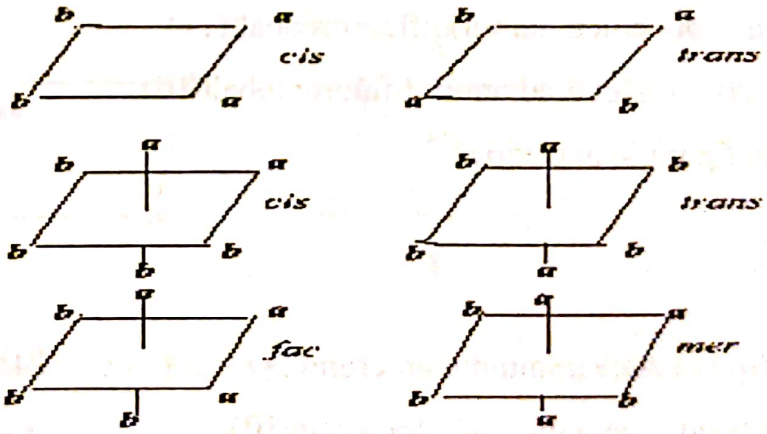
$[CoSO_4(NH_3)_5]Br$ bromură de pentaamminsulfatocobalt(III)

$[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ sulfat de pentaamminbromocobalt(III)

d) Aranjarea geometrică a două sau mai multe feluri de liganzi în sfera de coordinare:

Izomerie geometrică

Prefixele cis-, trans-, fac- (de la facial) şi folosite acolo unde ele sunt suficiente pentru a desemna izomeri specifici.

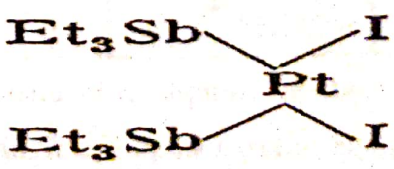


Exemple:

Configuraţie plană

1. *cis* – diiodobis(trietilstibin)platină

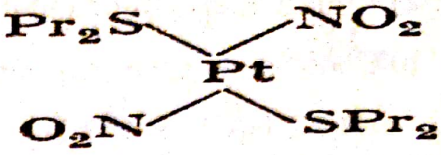
   cis – diiodobis(trietilstibin)platină(II)



Scanned with OKEN Scanner

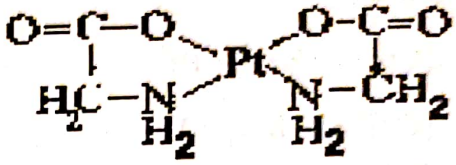
2. *trans* – bis(dipropil-sulfid)dinitroplatină

trans – bis(dipropil-sulfid)dinitroplatină(II)



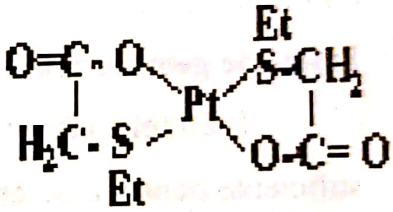
3. *cis* – bis(glicinato-O,N)platină

cis – bis(glicinato-O,N)platină(II)



4. *trans* – bis[(acetato-O,S]platină

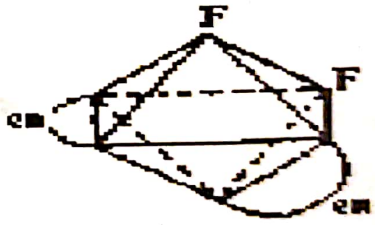
trans – bis[(acetato-O,S]platină(II)



5.ion de *cis* – bis(etilendiamin)difluororcobalt(1+)

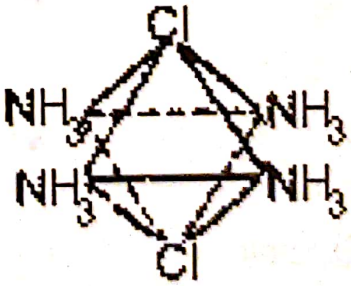
ion de *cis* – bis(etilendiamin)difluororcobalt(III)

Configuraţie octaedrică[16]



6. ion de *trans* – tetraammindiclorocrom(1+)

ion de *trans* – tetraammindiclorocrom(III)

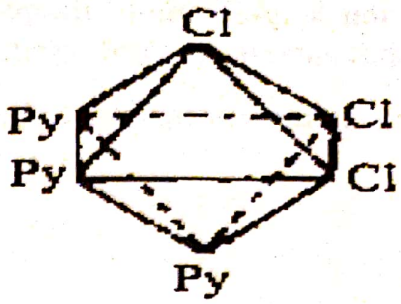


[16] În aceste exemple şi în unele care urmează, atomul de metal central a fost omis din formule pentru a simplifica figura.

Scanned with OKEN Scanner

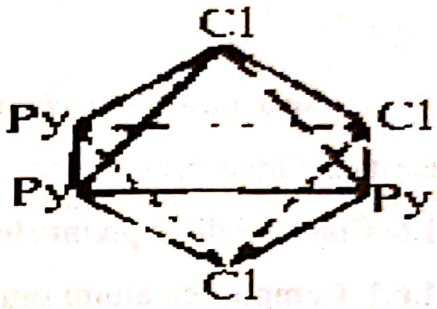
7. *fac* – triclorotris(piridin)ruteniu

fac – triclorotris(piridin)ruteniu(III)



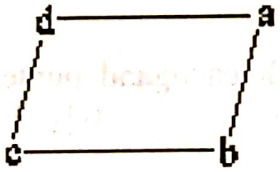
8. *mer* – triclorotris(piridin)ruteniu

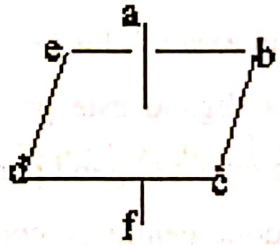
mer – triclorotris(piridin)ruteniu(III)



Litere cursive mici sunt folosite ca indicatori locanţi pentru specificarea poziţiilor spaţiale în diferite configuraţii. Notaţiile pentru configuraţiile pătratice plane şi

octaedrice sunt indicate în desenul de mai jos:

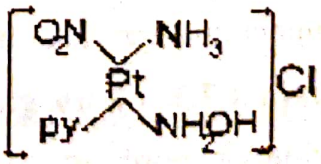




Exemple:

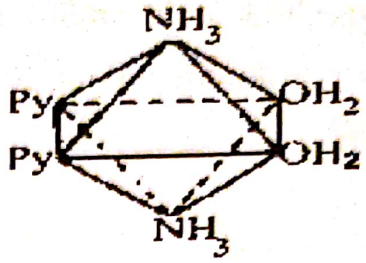
1. clorură de *a*-ammin - *b*- (hidroxilamin) -*d*- nitro -*c*- (piridin) platină (1+) sau…platină(II)

Există încă doi izomeri de această compoziţie.



Scanned with OKEN Scanner

2. ion de *af*-diamin-*bc*-diaqua-de-bis(piridin)cobalt(3+) sau...cobalt(III)



Sunt încă patru izomeri posibili de această compoziţie, dintre care unul există în forme enantiomere.

1.6. Compuşi di- şi polinucleari cu grupe punţi

1.6.1 Compuşi cu atomi sau grupe punţi

a) O grupă punte este indicată prin adăugarea literei greceşti μ imediat înaintea denumirii ei şi separând această denumire de restul celei a complexului prin liniuţă.

b) Două sau mai multe grupe punţi de acelaşi fel sunt indicate prin di-μ- (sau bis-μ-) etc.

c)Grupele punţi sunt aranjate împreună cu celelalte grupe în ordine alfabetică dacă simetria moleculei nu permite denumiri mai simple prin folosirea de prefixe multiplicative (conform exemplului 1).

d) Atunci când acelaşi ligand este prezent atât ca ligand punte cât şi ca ligand nepunte, mai întâi este citat ca ligand punte.

Grupele punţi dintre două centre de coordinare sunt de două tipuri: (1) cele două centre sunt ataşate la acelaşi atom al grupei punte şi (2) cele două centre sunt ataşate la atomi diferiţi ai grupei punte. Pentru grupele punţi de primul tip este adesea de dorit a indica atomul punte. Aceasta se poate face prin adăugarea simbolului, scris cu litere cursive, al atomului la sfârşitul denumirii ligandului aşa ca în 1.7.3. pentru grupele punţi de al doilea tip se adaugă simbolurile tuturor atomilor coordinaţi.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple:

1. $[(NH_3)_5Cr–OH$ clorură de μ-hidroxo-bis(pentaammincrom)(5+)
   $Cr(NH_3)_5]Cl_5]$ clorură de μ-hidroxo-bis[pentaammincrom(III)]

2. $[(CO)_3Fe(CO)_3Fe(CO)_3]$ tri-μ-carbonil-bis(tricarbonilfer)

3. $[Br_2Pt(SMe_2)_2PtBr_2]$ bis(μ-dimetil-sulfid)-bis[dibromoplatină(II)]

4. $[(CO)_2Ni(Me_2PCH_2Pme_2)_2Ni(CO)_2]$

   bis[μ-etilenbis(dimetilfosfin)]-bis(dicarbonilnichel)

5. $[(CO)\{P(OEt)_3\}Co(CO)_2Co(CO)\{P(OEt)_3\}]$

   di-μ-carbonil-bis[carbonil(trietil-fosfit)cobalt]

6. $[\{Au(CN)(C_3H_7)_2\}_4]$ *ciclo*-tetra-μ-ciano-tetrakis(dipropilaur)

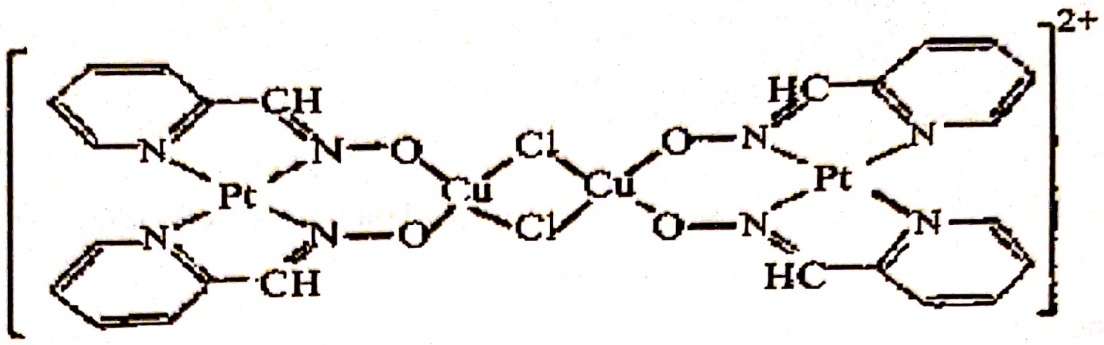
7. $[\{(MoF_4)F\}_4]$ *ciclo*-tetra-μ-fluoro-tetrakis(tetrafluoromolibden)

   ciclo-tetra-μ-fluoro-tetrakis[tetrafluoromolibden)(VI)]

8. ion de di-μ-cloro-bis{[bis(picolinaldehid-oximato-N,N')platin-O,O']cupru}(2+)

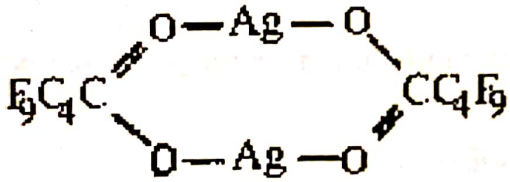
Scanned with OKEN Scanner

ion de di-μ-cloro-bis{[bis(picolinaldehid-oximato-N,N')platin(II)-O,O']cupru(II)}



9. bis(μ-etiltio)tetranitrozil de fier $[(ON)_2Fe(SC_2H_5)_2Fe(NO)_2]$

10.

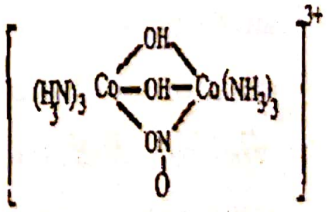


bis(μ-nonafluorovalerato- O,O')-diargint

bis(μ-nonafluorovalerato- O,O')-diargint(I)

11 ion de hexaammin-di-μ-hidroxo-μ-nitrito(O,N)-dicobalt(3+

ion de hexaammin-di-μ-hidroxo-μ-nitrito(O,N)



Dacă numărul de atomi centrali legaţi printr-o grupă punte este mai mare decât noi, acest număr trebuie să fie indicat prin adăugarea unui indice numeric jos la dreapta lui μ.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple:

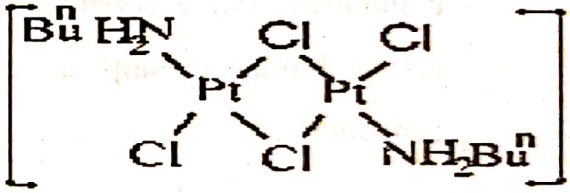
1. hexa-μ-acetato-(O,O')-μ_4-oxo-tetraberiliu
   hexa-μ-acetato-(O,O')-μ_4-oxo-tetraberiliu(II) $[Be_4O(CH_3COO)_6]$

2. clorură de hexa-μ-acetato-(O,O')-μ_3-oxo-tricrom(1+)
   clorură de hexa-μ-acetato-(O,O')-μ_3-oxo-tricrom(III) $[Cr_3O(CH_3COO)_3]Cl$

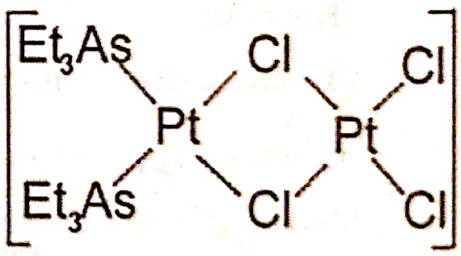
3. ion de μ4-tio-tetrakis(metilmercur)(2+)
   ion de μ4-tio-tetrakis(metilmercur)(II) $[(CH_3Hg)_4S]^{2+}$

4

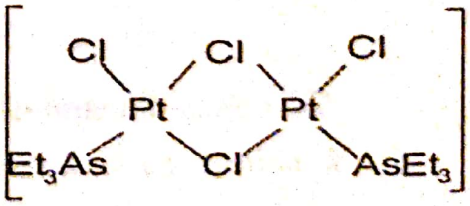
af-bis(butilamin)-di-μ-cloro-dicloroplatină
sau....platină(II)



5. di-μ-cloro-*ab*-diclorobis(trietilarsin)diplatină
   sau...platină(II)(compus necunoscut)



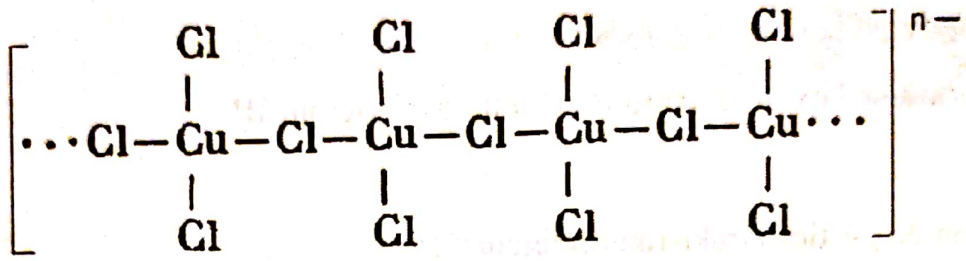
6. di-μ-cloro-*ae*-diclorobis(trietilarsin)diplatină sau
   ...platină(II)



Scanned with OKEN Scanner

1.6.2. Structuri extinse

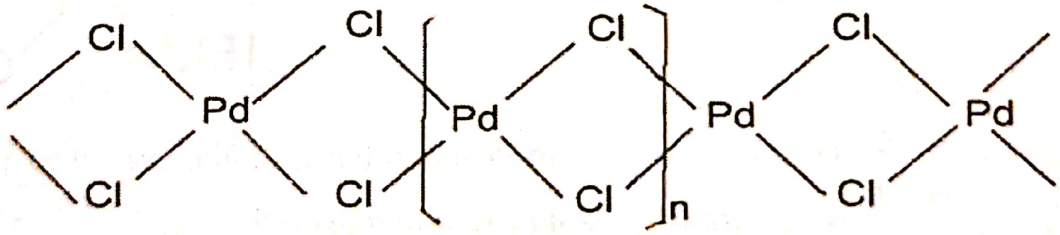
Acolo unde punţile cauzează o extindere nedefinită a structurii este cel mai bine de a denumi compuşii în primul rând pe baza unităţii care se repetă; astfel, compusul având compoziţia reprezentată prin formula $CsCuCl_3$ are un anion cu structura:



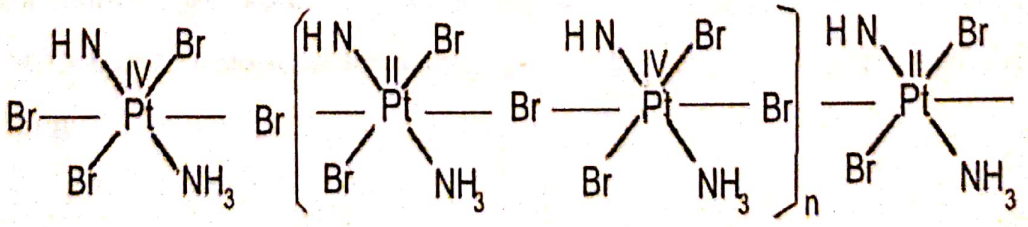
Aceasta se poate exprima prin formula $(Cs+)_n[(CuCl)_n]^{n-}$ care conduce la denumirea simplă *catena*-μ-cloro-diclorocuprat(II) de cesiu. Dacă structura ar fi însă în dubiu, substanţa ar trebui să fie numită clorură de cesiu-cupru(II) (deci ca o sare dublă).

Exemple:

1. catena-di-μ-cloro-paladiu sau … paladiu(II)

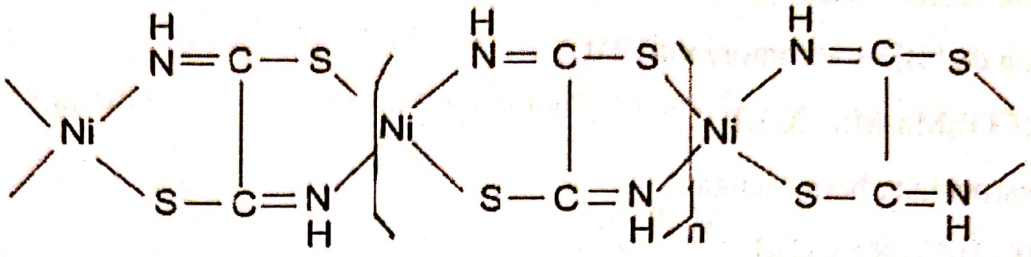


2. catena-diammin-μ-bromo-dibromoplatină sau…platină(II, IV)

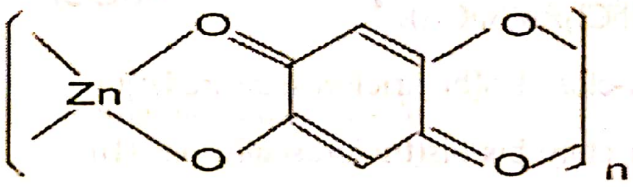


Scanned with OKEN Scanner

3. catena-μ-[ditiooxamidato(2-)-*N,S':N',S*]-nichel sau …nichel(II)



4.catena-μ-[2,5-dioxido-p-benzochinon(2-)-O,O':O",O"']-zinc sau…zinc(II)



1.7. Compuşi di-şi polinucleari fără grupe punţi

1.7.1 Legare directă între centrele de coordinare

Există un număr de compuşi conţinând legături metal-metal. Astfel de compuşi, atunci când sunt simetrici sunt denumiţi prin folosirea prefixelor multiplicative; când sunt asimetrici, un atom central şi liganzii ataşaţi de el trebuie să se trateze ca un ligand la celălalt atom central. Metalul care urmează a fi considerat ca atomul central prim este ultimul întâlnit în tabelul periodic.

Denumirile de radicali elementometalici şi organometalici, de exemplu, cloromercurio şi dimetilarsenio sunt construite prin adăugarea ca prefixe a denumirilor radicalilor organici şi anorganici la denumirea modificată a metalului (denumirea radicalului acestuia).

Scanned with OKEN Scanner

Exemple:

1. $[Br_4Re\text{-}ReBr_4]^{2-}$

   ion de bis(tetrabromorenat)(2-)

   ion de bis[tetrabromorenat(III)]

2. $[(CO)_5Mn\text{-}Mn(CO)_5]$

   bis(pentacarbonilmangan)

3. $[(CO)_4Co\text{-}Re(CO)_5]$

   pentacarbonil(tetracarbonilcobaltio)reniu

4. $[\eta\text{-}C_5H_5(CO)_3Mo\text{-}Mo(CO)_3\text{-}\eta\text{-}C_5H_5]$

   bis(tricarbonil-η-ciclopentadienilmolibden)

5. $[(Cl_3Sn)_2RhCl_2Rh(SnCl_3)_2]^{4-}$

   ion de di-μ-cloro-bis[bis(triclorostanil)rodat](4-)

   ion de di-μ-cloro-bis[bis(triclorostanil)rodat(I)]

Unde există atât grupe de punţi cât şi legătură metal-metal între aceeaşi pereche de atomi, compusul este numit ca un compus cu punte. Atunci când este necesar sau de dorit, existenţa legăturii metal-metal se indică prin simbolurile scrise cu litere cursive şi în paranteze la sfârşitul denumirii.

Exemple:

1. $(OC)_3Co(CO)_2Co(CO)_3$

   di-μ-carbonil-bis(tricarbonilcobalt)(Co-Co)

2. $(\eta\text{-}C_5H_5)NiPhC{\equiv}CPhNi(\eta\text{-}C_5H_5)$

   μ-(difenilacetilen)-bis(η-ciclopentadienilnichel)(Ni-Ni)

3. $\eta\text{-}C_8H_{10}(CO)Co(CO)_2Co(CO)\text{-}\eta\text{-}C_8H_{10}$

   di-μ-carbonil-bis[carbonil-η-(1,3,6-ciclooctatrien)cobalt](Co-Co)

4. $(CO)_3Fe(C_2H_5S)_2Fe(CO)_3$

   bis(μ-etiltio)-bis(tricarbonilfer)(Fe-Fe)

5. $[\{Fe(CO)_3\}_3(CO)_2]^{2-}$

   ion de di-μ_3-carbonil-ciclo-tris(tricarbonilferat)(3 Fe-Fe)(2-)

Scanned with OKEN Scanner

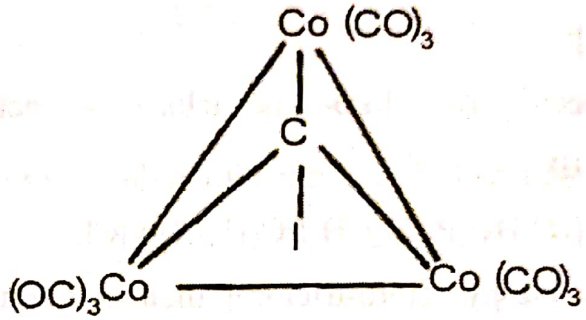
6. di-μ_3-carbonil-ciclo-tris(η-ciclopentadienilnichel)(3 Ni-Ni)

$[(Ni\text{-}\eta\text{-}C_5H_5)_3(CO)_2]$

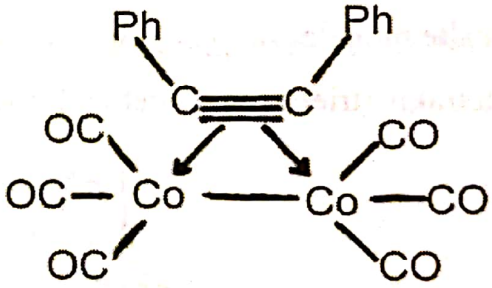
7. ciclo-tris(tetracarbonilosmiu)(3 Os-Os)

$Os_3(CO)_{12}$

8. μ_3-iodometilidin-*ciclo*-tris(tricarbonilcobalt)(3 Co-Co)



9. hexacarbonil-μ-η-(difenilacetilen)-dicobalt(Co-Co)



1.7.2. Agregate din atomi identici

Există mai multe cazuri de grupări finite de atomi metalici cu legături directe între aceşti atomi şi de asemenea cu unii atomi sau grupe de atomi nemetalici (liganzi) asociaţi intim cu *clusterul* (agergatul din atomi identici). Forma geometrică a clusterului este desemnată prin triangulo, quadro, tetraedro, octaedro, etc., iar natura legăturilor cu liganzii prin convenţii pentru legături punţi şi legături simple. Numerele sunt folosite ca indicatori locanţi aşa ca pentru lanţuri din atomi identici şi clusteri ai borului.

Exemple:

1. $Os_3(CO)_{12}$ dodecacarbonil – triangulo – triosmiu

Scanned with OKEN Scanner

2. $Cs_3[Re_3Cl_{12}]$ dodecacloro- triangulo – trirenat(3-) de cesiu sau ….renat de cesiu

3. B_4Cl_4 tetracloro – tetraedro – tetrabor

4. $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ ion de dodeca- μ- cloro- octaedro- hexaniobiu(2+)

5. $[Mo_6Cl_8]^{4+}$

ion de octa- μ_3- cloro- octaedro- hexamolibden(4+) sau…. molibden(II)

6. $[Mo_6Cl_8Cl_6]^{2-}$

ion de octa- μ_3- cloro- hexacloro – octaedro - hexamolibdat(2-) sau…molibdat(II)

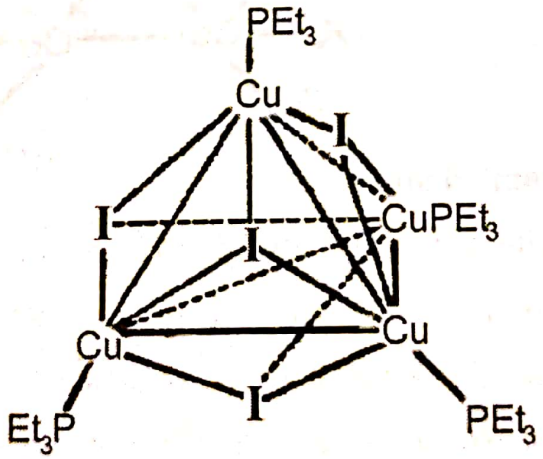
7. $[Mo_6Cl_8Cl_3\{(C_6H_5)_2PCH_2CH_2PC_6H_5)_2\}py]Cl$,

clorură de octa-μ_3- cloro-tricloro[etilenbis(difenilfosfin)]- piridin- octaedro-hexamolibden(1+) sau….molibden(II)

8. B_8Cl_8 octacloro- dodecaedro- octabor

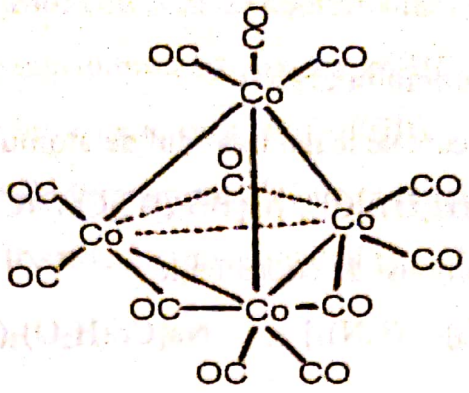
Acest sistem este uşor adaptabil pentru a denumi compuşii care sunt dificil de denumit după alte modele.

9 .tetra-μ_3-iodo-tetrakis (trietilfosfin) -tetraedro-tetracupru sau …cupru(I)



10. 2,3; 3,4; 4,2-tri-μ-carbonil-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonacarbonil-tetraedro-tetracobalt

Scanned with OKEN Scanner



EXERCIŢII:

1. Să se denumească următoarele combinaţii complexe şi să se indice:

- numărul de coordinaţie,
- raportul de combinare,
- numărul de oxidare al atomului central,
- atomul sau atomii prin care se leagă ligandul de atomul central.

$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$; $[Pt(en)_2]Br_4$; $[Co(NH_3)_5CO_3]Cl$, $[Ni(H_2O)_6]SO_4$, $[Pt(NH_3)_2Cl_3]I$

2. Să se denumească următoarele combinaţii complexe şi să se indice:

- numărul de coordinaţie,
- raportul de combinare,
- numărul de oxidare al atomului central,
- atomul sau atomii prin care se leagă ligandul de atomul central.

$[Fe(bpy)_3]Cl_2$, $K_2[Pt(NO_2)_4]$, $[Co(SCN)_2(en)_2]Cl$; $[Ni(en)_2(H_2O)_2]Cl_2$.

3. Să se denumească următoarele combinaţii complexe şi să se indice:

- numărul de coordinaţie,
- raportul de combinare,
- numărul de oxidare al atomului central,
- atomul sau atomii prin care se leagă ligandul de atomul central.

$[Co(en)_3]Cl_3$; $[Fe(acac)_3]$; $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Co(SCN)_2(en)_2]Cl$; $[Ni(en)_2(H_2O)_2]Cl_2$.

4. Să se denumească următoarele combinaţii complexe şi să se indice:

- numărul de coordinaţie,

Scanned with OKEN Scanner

- raportul de combinare,
- numărul de oxidare al atomului central,
- atomul sau atomii prin care se leagă ligandul de atomul central.

$[Zn(NH_3)_4]Cl_2$;$[Cu(en)_2(H_2O)_2]Cl_2$; $Ba[BrF_4]_2$,$[Co(NCS)_2(en)_2]Cl$; $[Fe(acac)_3]$.

5. Denumiţi următorii compuşi de coordinaţie:

$K_2[CuCl_4]$; $K[Co(NH_3)_2\ (CN)_4]$; $Na[Co(H_2O)_3(OH)_3]$; $K_3[Fe(NO_2)_6]$; $[Ni(en)_2]Cl_2$

- indicaţi numărul de coordinaţie,
- indicaţi raportul de combinare,
- numărul de oxidare al atomului central,
- atomul prin care se leagă ligandul sau liganzii de atomul central.

6. Scrieţi formulele următorilor compuşi de coordinaţie:

Bromură de disetilendiaminnichel(II)

Bromură de tetraaquadifluorofier(III)

Pentabromotrinitrocromat(VI)de sodiu

Clorură de triamminnitratozinc(II)

7. Denumiţi următorii compuşi de coordinaţie:

$Na\ [B(NO_3)_4]$, $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, $K_2[OsCl_5N]$, , $K[Au(OH)_4]$, $K[CrF_4O]$,

- indicaţi numărul de coordinaţie,
- indicaţi raportul de combinare,
- numărul de oxidare al atomului central,
- atomul prin care se leagă ligandul sau liganzii de atomul central.

8. Să se denumească următoarele combinaţii complexe şi să se indice:

- numărul de coordinaţie,
- raportul de combinare,
- numărul de oxidare al atomului central,
- atomul sau atomii prin care se leagă ligandul de atomul central.

$[Co(NCS)(NH_3)_5]SO_4$, $[Co(NCS)(NH_3)_5]Cl_2$, $K[PtCl_3(C_2H_4)]$, $[Cr(C_6H_6)_2]$, $K[PtCl_3(C_2H_4)]$, $[CoSO_4(NH_3)_5]Br$, $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$,

Scanned with OKEN Scanner

9. Scrieţi formulele următorilor compuşi de coordinaţie:

Iodură de pentaammincarbonatocrom(III)

Bromură de tetraaquadibromocobalt(III)

Pentaclorotrihidroxocromat(VI)de potasiu

Clorură de trisetilendiamincobalt(II)

2. Definiţia obiectului de studiu

Chimia compuşilor coordinativi reprezintă una dintre cele mai importante ramuri ale chimiei anorganice.

La sfârşitul secolului al XIX-lea chimia dobândise succese remarcabile în privinţa obţinerii multor compuşi nemaiîntâlniţi până atunci. Teoria rămăsese, la acel moment, în urma practicii neputând explica diversitatea tuturor combinaţiilor chimice care fuseseră descoperite.

Teoria clasică a valenţei nu putea satisface pe deplin explicarea structurii multor grupe noi de combinaţii. În acest sens s-a încercat, timp îndelungat, să se găsească o ieşire din această situaţie, prin îmbunătăţirea *teoriei clasice a valenţei* (conform căreia valenţa unui element chimic reprezintă numărul de legături chimice pe care acesta le poate forma).

Toate încercările întreprinse în această direcţie au fost în zadar şi de aceea s-a preferat să se facă distincţie între combinaţiile care nu pot fi explicate cu ajutorul acestei teorii atribuindu-li-se denumirea de:

- *combinaţii moleculare sau complexe*

şi combinaţii

- *atomice sau simple* , care puteau fi explicate cu ajutorul teoriei valenţei

Înainte de Werner, combinaţiile complexe erau formulate aşa cum s-a indicat, prin simpla scriere a componenţilor unul lângă altul, de exemplu: $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, $Fe(CN)_2 \cdot 4CN$. În hexaamoniacatul clorurii de cobalt $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, de

Scanned with OKEN Scanner

exemplu cobaltul şi azotul au aceeaşi valenţă egală cu trei. Problema dificilă de explicat în acea perioadă era aceea de a explica mecanismul prin care molecule cum sunt $CoCl_3$ şi NH_3 care conţin elemente cu valenţe complet satisfăcute se combină pentru a forma compusul stabil $CoCl_3 \cdot 6NH_3$.

Necesitatea unei noi teorii care să poată explica legătura chimică în toate combinaţiile pe care practica experimentală le acumulase a dus la apariţia în 1893 a *teoriei moderne a combinaţiilor complexe* concepută de Alfred Werner (1866 – 1919), profesor de chimie la Universitatea din Zűrich. Pentru lucrările sale în domeniul chimiei complecşilor a primit premiul Nobel în 1913. El renunţă la explicarea legăturii în combinaţiile complexe prin teoria clasică a valenţei introducând noţiunea de valenţă secundară şi reprezentarea spaţială a acesteia.

Conform cu aceste noi idei el arată că metalele cu rol de atom central, într-o combinaţie complexă, posedă două tipuri de valenţe:

- *valenţe primare*, ce reprezintă starea de oxidare a metalului central,
- *valenţe secundare*, ce există în compuşi după satisfacerea valenţelor primare

Exemplu: $K_3[Fe(CN)_6]$ hexacianoferoatul (III) de potasiu

Valenţa primară este +3

Valenţa secundară este –3

Cu alte cuvinte Werner a arătat că în moleculele *combinaţiilor complexe* se disting:

- *atomul central*,
- grupări legate direct de atomul central, numite astăzi *liganzi*,
- *grupări* care se află în afara sferei de influenţă a atomului central şi care sunt *legate ionic* de edificiul creat în jurul atomului central.

Ionul complex, ce reprezintă edificiul creat între atomul central şi liganzi, este privit ca unitate structurală stabilă şi independentă de disocierea şi substituirea radicalilor din sfera exterioară de influenţă a atomului central. Experienţele efectuate în acest sens, au demonstrat "compactitatea " acestuia. Astfel, în prezenţa ionilor Ag^+, ionii Cl^- din sfera de coordinare se comportă diferit faţă de cei din sfera exterioară:

Scanned with OKEN Scanner

$[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 3Ag^+ \longrightarrow 3AgCl\downarrow + [Co(NH_3)_6]^{3+}$

$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 2Ag^+ \longrightarrow 2AgCl\downarrow + [Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$

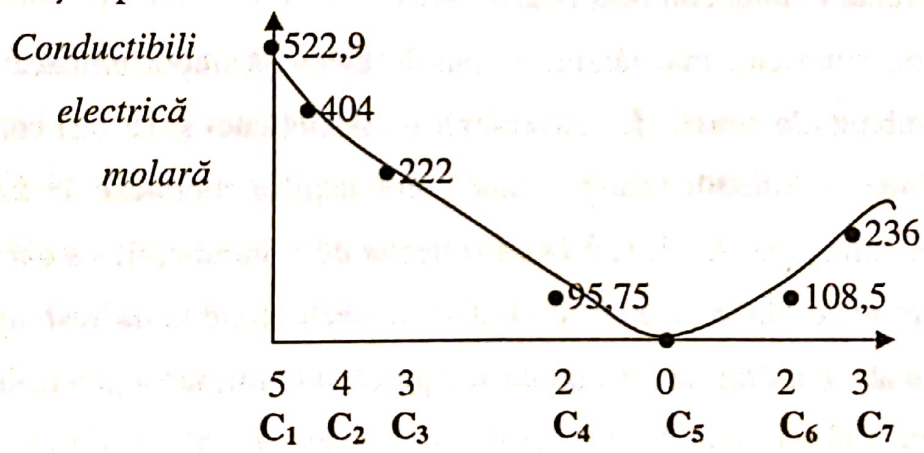
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl + Ag^+ \longrightarrow AgCl\downarrow + [Co(NH_3)_4Cl_2]^+$

Se observă că precipită numai ionii Cl^- din sfera exterioară, ionii complecşi păstrându-şi individualitatea.

Pe baza noilor noţiuni Werner împarte toate combinaţiile chimice în:

- *combinaţii de ordinul întâi* (combinaţii simple, atomice, ex. MnO_2, NaCl, CaO, BaO_2, $TiCl_3$)
- *combinaţii de ordin superior* (produsele interacţiunii combinaţiilor de ordinul întâi)

El reuneşte sub denumirea de combinaţie complexă toate combinaţiile de ordin superior care sunt stabile în soluţii apoase sau se descompun foarte uşor. Această stabilitate era pusă pe baza conductibilităţii electrice ale compuşilor în soluţie apoasă.



C_1----$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$

C_2---$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$

C_3---$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl$

C_4---$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$

C_5---$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$

C_6----$K[Pt(NH_3)Cl_5]$

C_7----$K_2[PtCl_6]$

Număr de ioni în care disociază compuşii de coordinaţie ai Pt(IV)

Figura 2.1.Variaţia conductibilităţii electrice molare la câţiva complecşi ai Pt(IV)

Deci, după Werner combinaţiile complexe constituie un caz particular al combinaţiilor de ordin superior. Această clasificare are la bază un criteriu oarecum confuz: *gradul de descompunere al combinaţiilor în componenţii lor.*

Scanned with OKEN Scanner

Şi alţi cercetători din acest domeniu, cum ar fi Ciugaev L. şi Pfeiffer au încercat să dea o definiţie combinaţiilor complexe. Astfel, în viziunea lor, acestea ar fi rezultatul unirii moleculelor combinaţiilor de ordinul întâi. Acestei definiţii i s-au atribuit unele deficienţe, pentru că pe de o parte include compuşi cum ar fi H_2SO_4 (format din SO_3 şi H_2O) sau $AuCl_3$ (format din AuCl şi Cl_2) iar pe de altă parte nu cuprindea aşa numitele *săruri complexe interne* care nu pot fi considerate ca produsul combinării unor molecule capabile să existe independent. De exemplu: $K_3[Fe(CN)_6]$ hexacianoferoatul(III) de potasiu sau $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ diclorura de tetraamino cupru(II).

O altă definiţie dată de A.A. Grimberg, cercetător rus puternic implicat în domeniul combinaţiilor complexe, este următoare: Combinaţiile complexe sunt combinaţii de ordin superior ai căror componenţi formează prin unire ioni complecşi cu sarcină " + " sau" - " care pot exista atât în cristale cât şi în soluţie. În anumite cazuri sarcina ionului complex poate fi nulă.

Factori noi, cunoscuţi mai târziu, au pus în evidenţă imposibilitatea de a defini riguros combinaţiile simple de cele complexe. Astfel unul şi acelaşi compus poate aparţine când combinaţiilor simple, când combinaţiilor complexe, în funcţie de condiţiile termodinamice. Acest lucru este reflectat de contradicţiile ce există în interacţiunea electronilor în molecule, care duc în unele condiţii la respingerea electronilor, iar în alte condiţii, la atracţia lor reciprocă şi la formarea perechilor de electroni.

Astăzi, putem admite că se numeşte *combinaţie complexă* sau *compus coordinativ* orice combinaţie chimică ce conţine un *atom central* înconjurat de ioni sau de molecule, aceştia numindu-se *liganzi*. În jurul atomului central se află un număr determinat de atomi prin care se coordinează ligandul sau liganzii, reprezentând *numărul de coordinaţie*.

Denumirea de "chimia coordinativă" provine de la faptul că acest domeniu al chimiei s-a dezvoltat pe baza teoriei coordinaţiei a lui Werner.

Totuşi, până la chimia coordinativă în înţelesul actual, a fost parcursă o cale lungă. Importanţa acestui domeniu s-a dovedit foarte mare atunci când teoria

Scanned with OKEN Scanner

coordinaţiei a contribuit la dezvoltarea altor domenii înrudite ale ştiinţei cum ar fi: chimia organică, chimia – fizică, chimia analitică calitativă şi cantitativă, biochimia, cristalochimia şi tehnologii de diferite specialităţi: agricultura, industria textilă, etc. Acumularea unui material bogat de date experimentale a dus la caracterizarea termodinamică completă a capacităţii de complexare a oricărui atom central cu diferiţi liganzi în funcţie de natura lor chimică. Astfel s-a putut stabili o legătură între poziţia elementelor în sistemul periodic şi capacitatea lor de complexare.

3. Clasificarea compuşilor coordinativi

3.1. Sistematizarea compuşilor coordinativi

După cum s-a arătat în capitolul anterior, compuşii coordinativi sunt combinaţiile ce rezultă în urma coordinării la unul sau mai mulţi atomi sau ioni metalici, care pot fi diferiţi sau identici, a unor molecule neutre sau anioni, aceştia numindu-se liganzi sau adenzi.

Notând cu : **M**, ionul sau atomul metalic; cu **L**, ligandul, cu **x**, **y**, numărul de ioni metalici respectiv de liganzi şi cu **n±** sarcina ionului complex, se poate scrie formula compuşilor coordinativi astfel: $[M_xL_y]^{n\pm}$.

O clasificare riguroasă este imposibil de făcut, datorită numărului mare de compuşi coordinativi, a varietăţilor de clase structurale ale acestora, şi a faptului că un compus poate să aparţină în acelaşi timp mai multor clase de compuşi coordinativi. Un exemplu în acest sens, îl constituie $Fe_3(CO)_{12}$, care poate fi inclus în clasa metal-carbonililor, sau în cea a clusterilor sau în cea a compuşilor metal-metal.

S-a încercat, totuşi o grupare destul de satisfăcătoare, ţinând cont de tipurile structurale mai importante. Astfel compuşii coordinativi se pot împărţi în:

- Compuşi coordinativi clasici (de tip Werner-Miolati)
- Compuşi coordinativi metal-organici
- Compuşi coordinativi cu legături metal-metal

Scanned with OKEN Scanner

- Compuşi coordinativi de tip chelat
- Compuşi coordinativi carbonili metalici
- Compuşi coordinativi clusteri
- Compuşi coordinativi moleculari (aducţi clartaţi)
- Compuşi coordinativi izo- şi hetero-policompuşi
- Compuşi coordinativi criptaţi

Compuşi coordinativi clasici de tip Werner-Miolati (numiţi şi combinaţii complexe), include un mare număr de compuşi mono- şi poli-nucleari, care pot fi omogeni sau micşti (cu liganzi identici sau diferiţi). Din această clasă fac parte complecşii de Cr(III), Co(III), Ni(III), Pt(II), Pt(IV), etc.În funcţie de sarcina electrică ei pot fi: anionici, cationici, neelectroliţi. Numerele de coordinaţie sunt cuprinse între 2-8, dar cele mai frecvente sunt 6 şi 4.Liganzii cel mai des întâlniţi pot fi : anorganici monodentaţi, de exemplu: F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, CN^-, N_3^-, SCN^-, sau neutrii: H_2O, CO, NO, NH_3, sau organici: anioni ai acizilor monocarboxilici, piridină, etilendiamină, etc.

Aceşti compuşi prezintă importanţă nu numai din punct de vedere practic, fiind utilizaţi în chimia analitică calitativă şi cantitativă (spre exemplu: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $K_3[Co(NO_2)_6]$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Ni[(NH_3)_6]Cl_2$, etc.), dar şi teoretică, contribuind la înţelegerea naturii legăturilor chimice şi a structurii combinaţiilor anorganice.

Compuşii organometalici (metal-organici), au una sau mai multe legături metal-carbon. Practic toate elementele pot forma astfel de compuşi cu excepţia gazelor rare. Un interes deosebit prezintă compuşii cu metalele tranziţionale datorită implicării în sinteza organică, cataliză omogenă şi eterogenă de exemplu: $Cr(C_6H_6)_2$, $Fe(C_5H_5)_2$

Chelaţi metalici. Aceştia alcătuiesc o clasă specială de compuşi coordinativi formaţi cu liganzi bi- şi poli- dentaţi din care enumerăm: bazele Schiff, polieterii macrociclici,tetraaminele liniare şi ciclice.Exemple: vitamina B_{12}, hemoglobina, clorofila. Complecşii interni fac parte din această categorie, iar în

Scanned with OKEN Scanner

interiorul lor se realizează atât legături covalente obişnuite cât şi dative. Exemple: $[Ni(dmgl)_2]$, $[Cu(glicocolat)_2]$, etc.

Importanţa practică a acestor compuşi este relevantă în procesele biochimice, în unele ramuri industriale, în diverse sinteze organice, chimie analitică, etc.. Exemple: $[Cr(en)_3]Cl_3$, $[Fe(ophen)_3]$ SO_4, $K_3[Co(ox)_3]$, etc.

Carbonilii metalici. Sunt substanţe incolore, volatile , foarte toxice şi reactive, care pot da amestecuri explozive. Ei sunt utilizaţi în prepararea pulberilor metalice de puritate foarte mare, active piroforice având proprietăţi catalitice. Compuşii cu Fe, Ni, Co, Pb, se folosesc ca antidetonanţi.

În componenţa carbonililor metalici intră liganzi care sunt molecule de monoxid de carbon. În funcţie de numărul şi tipul de atomi centrali, se pot clasifica în:

- mononulcleari cu formula $M(CO)_n$, n = 4,5,6, ex. $Ni(CO)_4$, $Ru(CO)_5$, $V(CO)_6$, $Cr(CO)_6$
- polinucleari cu formula $M_x(CO)_n$, x = 2,4,6, şi n = 8,9,10,12,16, ex. $Fe_2(CO)_9$, $Fe_2(CO)_{10}$ $Fe_2(CO)_{12}$, $Co_2(CO)_8$, $Ir_2(CO)_8$.
- heteronucleari ex. $MnRe(CO)_{14}$, $Fe_2Ru(CO)_{12}$, etc. cu diferite structuri.

Metalcarbonilii împreună cu hidrurile şi halogenurile metalcarbonilice prezintă importanţă foarte mare în procesele de sinteză, rafinare, cataliză, şi în multe alte domenii.

Clusterii. În aceşti compuşi atomul central îl constituie , de fapt, un poliedru, format din atomi metalici uniţi prin legături metal-metal, sau legături în punte, sub forma unei cuşti înconjurate de liganzi care pot fi halogenii,oxigenul, monoxidul de carbon. Legăturile metal-metal sunt, de cele mai multe ori, legături ce se realizează între metalele din seriile 3d şi 4d. Clusterii pot fi de mai multe feluri:

- carbonili metalici şi derivaţi ai acestora care conţin pe lângă moleculele de monoxid de carbon şi liganzi ce au ca atom donor nemetale din grupele a- XIV-a şi a- XVII-a. De exemplu: N, O, S, Se, Te, SR, AsR, PR_3 unde R= Me, Et, Ph, C_6H_6, π-C_5H_5, C_8H_8), cu metale: Cr, Mn, Re, Fe, Co. Exemplu: $[Co_3(CO)_9(SR)_5]$, L poate fi Et, Ph; $[Fe_2(CO)_6L_2]$, L = Te, Se, S;

Scanned with OKEN Scanner

$[(C_5H_5)(CO)_2Fe\text{-}Co(CO)_3$; $[(\pi\text{-}\ C_5H_5)_2M_2(NO)_4]$, M poate fi Mn, Cr; $[(C_5H_5)(CO)_2Fe\text{-}\ Mn(CO)_3]$.

- oxizi metalici, Sn_6O_8, sau care conţin unitatea structurală VO_2, MoO_2, TiO_2, NbO_2, ReO_2, WO_2, TcO_2.
- halogenuri metalice polinucleare, $[M_6X_8]^{4+}$, X=Cl, Br, I, iar M=W, Mo; $[M_6X_{12}]^{4+}$, $[M_6X_{14}]^{2-}$, M=Mo(II), W(II), Nb(II); Ta(II); Pt(II); Pa(II).

Compuşii coordinativi moleculari se mai numesc şi aducţi, clartaţi, compuşi de incluziune, sau compuşi cu transfer de sarcină. Ei se obţin în urma interacţiunii de tip donor-acceptor şi au un rol foarte important în multe reacţii care au loc în fază gazoasă sau în soluţii. Au cunoscut o dezvoltare puternică, în ultima vreme. Exemple: $F_3B{\leftarrow}NH_3$, aducţi cu azot molecular, aducţi cu oxigen molecular, etc.

Compuşi coordinativi izo- şi hetero-policompuşi rezultă prin condensarea şi complexarea intermoleculară a oxoanionilor aceleiaşi specii (izopolianioni) sau de specii diferite (heteropolianionii). Cei mai întâlniţi oxoanioni sunt: CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, VO_4^{-}, PO_4^{3-}, NbO_4^{3-}, TaO_4^{3-}, GeO_3^{2-}. Exemple: $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[V_3O_9]^{3-}$, $[Cr_3O_{10}]^{2-}$, $[HW_6O_{21}]^{5-}$, $H_4[GeW_{12}O_{40}]^{6-}$, $H_3[PMo_{12}O_{40}]\cdot H_2O$.

Heteropolianionii sunt utilizaţi în chimia analitică, în cromatografia pe coloană şi pe hârtie impregnată, în procesele catalitice, ca inhibitori de coroziune, în industria textilă la impregnarea unor ţesături rezistente la foc, ca agenţi sensibili de precipitare, schimbători de ioni anorganici, în chimia extractivă, la confecţionarea unor condensatori electrolitici slabi şi în microscopia electronică.

Criptaţii au implicaţii importante în chimia organică (saponificarea eterilor, oxidarea olefinelor, polimerizarea stirenului), în biochimie, biologie, medicină (sinteza unor antibiotice cum ar fi nonactina, valomicina), etc. Din acest motiv se află în vârful cercetărilor actuale.

Criptaţii conţin liganzi macrociclici de tip polieteri (macrociclici sau "coroană"), substanţe naturale aciclice sau macrociclice, macropoliciclice, macrociclici heteronucleari, cu metale alcaline, alcalino-pământoase sau cu gruparea amoniu. Polieterii macrociclici conţin între 9 şi 60 atomi în ciclu, dintre care 3 – 20 sunt atomi de oxigen, sulf sau azot şi au cavităţi circulare. Denumirea

Scanned with OKEN Scanner

este dată, după I.U.P.A.C. , cu ajutorul a patru termeni: natura grupelor din exteriorul ciclului, numărul de atomi din ciclu, denumirea "coroană" şi numărul atomilor de oxigen, sulf sau azot din ciclu. De exemplu: dibenzo-18-coroană-6M, diciclohexil-14-coroană-4M, tetrametil-12-coroană-4M, unde M poate fi Na, Cs, K, etc.

3.2.Criterii de clasificare a compuşilor coordinativi

După o sistematizare generală a compuşilor coordinativi, se poate face o clasificare ţinând cont de următoarele criterii mai importante:

1. Sarcina electrică.

În funcţie de sarcina electrică, compuşii coordinativi se clasifică astfel:

- anionici, ex.:$[Co^{III}(NO_2)_6]^{3-}$, $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$, $[Fe^{III}Cl_4]^-$;
- cationici, ex.: $[Co^{III}(NO_2)_2(NH_3)_4]^+$; $[Ni^{II}(NH_3)_4]^{2+}$,$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$;
- neelectroliţi, ex.: $[Cr^{III}(NO_2)_3(NH_3)_3]$, $[Pt^{III}Cl_2(NH_3)_2]$, $[Cr^{III}(acac)_3]$;

Sarcina electrică a compuşilor coordinativi se calculează prin însumarea algebrică a sarcinilor generatorului de complex şi ale liganzilor.

De exemplu: $[Cr^{III}(CN)_6]^n$, n = (3+)·1 + (1-)·6 = -3 sau $[Pt^{II}Cl_2(NH_3)_2]^n$, n = (2+)·1+ 0·2+ (1-)·2 = 0

2. Numărul atomilor centrali (respectiv numărul sferelor de coordinaţie):

2.a) compuşi de coordinaţie mononucleari, ce conţin o singură sferă de coordinaţie: $[Mn(en)_3]^{3+}$, $[M^{II,III}(C_2O_4)_3]^{4-,3-}$ unde M este Fe, Co, Ni.

2.b) compuşi de coordinaţie polinucleari, cu două sau mai multe sfere de coordinaţie, în care atomii centrali sunt legaţi prin una sau mai multe "punţi". Funcţia de "punte" poate fi îndeplinită de: atomi donori ai unor liganzi coordinaţi sau de legătura metal-metal între generatorii de complecşi.

După modul de legare a generatorilor de complecşi, compuşii de coordinaţie polinucleari se pot clasifica în combinaţii complexe polinucleare :

2.b_1 -cu punţi de liganzi,

2.b_2 -cu legătură metal-metal,

Scanned with OKEN Scanner

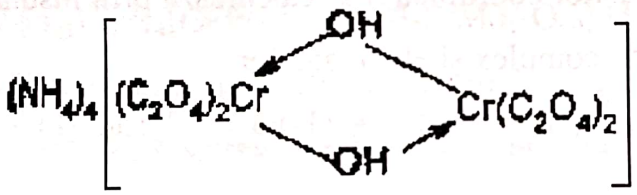
2.b$_3$ - complecşi mononucleari ca liganzi

2.b$_1$.Compuşi de coordinaţie polinucleari cu punţi de liganzi

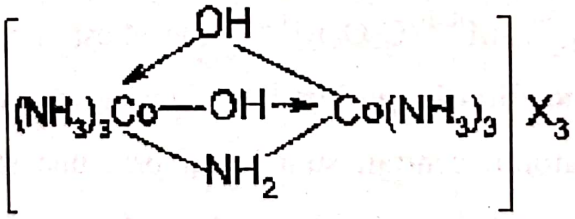
O serie de ioni ai metalelor tranziţionale cum ar fi: Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II), Cu(II) formează compuşi de coordinaţie polinucleari cu una sau mai multe punţi. Pot funcţiona ca liganzi în punte: O^{2-}, HO^{-}, O_2^{2-}, N_2, NH_2^{-} şi alţii. Compuşii de coordinaţie polinucleari se pot clasifica în funcţie de numărul, de sfera de coordinaţie şi de tipul punţilor, astfel:

- compuşi de coordinaţie dinucleari cu o punte
  $[(NH_3)_5Co–O–O–Co(NH_3)_5]X_5$; $[(NH_3)_5Co–NH_2–Co(NH_3)_5]X_5$
- compuşi de coordinaţie dinucleari cu două sau mai multe punţi identice
- compuşi de coordinaţie dinucleari cu două sau mai multe punţi diferite
- compuşi de coordinaţie polinucleari (trinucleari, tetranucleari,etc).

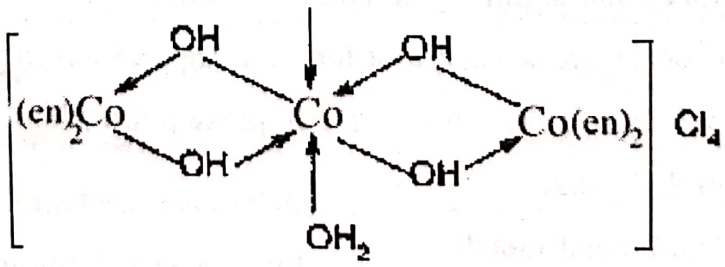
Exemplu: tetraoxalato μ-dihidroxo dicromat (III) de amoniu



Hexaammin- μ-dihidroxo μ-ammin dicobalt(III)



Clorură diaqua tetrakis etilendiamin μ-tetrahidroxo cobalt(II) dicobalt(III)



Scanned with OKEN Scanner

2.b$_2$. Compuşi de coordinaţie polinucleari cu legături metal-metal

În compuşii de coordinaţie polinucleari, formarea legăturilor metal-metal depinde de configuraţia electronică a ionilor metalici, de starea lor de oxidare şi de natura liganzilor. Cea mai mare tendiţă de a forma astfel de legături o au metalele de la mijlocul seriilor 4d şi 5d. Liganzii cu proprietăţi π acceptoare ca : CO, R_3P, favorizează stabilirea de legături metal-metal. Aceşti compuşi de coordinaţie au proprietăţi catalitice deosebite justificând interesul deosebit de care se bucură. Ei sunt de mai multe tipuri :

-cu legături metal-metal între atomi identici

-cu legături metal-metal între atomi diferiţi

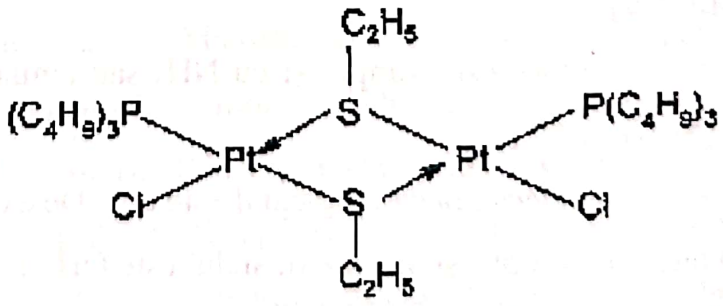
Exemple:

$[(CO)_5Mn^0\text{-}Mn^0(CO)_5]$, $[Cr(CH_3COO)_2]_2$, $[(R_3P)_3M\text{-}Mn(CO)_5]$, M=Ge, Sn, Pb,

2.b$_3$. Compuşi de coordinaţie polinucleari având ca liganzi compuşi de coordinaţie mononucleari

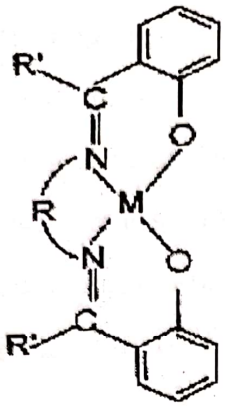
Compuşii de coordinaţie mononucleari care conţin liganzi cu atomi donori (O sau S) care pot realiza numere de coordinaţie mai mari în condiţii determinate, pot funcţiona ca liganzi generând compuşi de coordinaţie polinucleari. Astfel de liganzi pot fi bazele Schiff, β-dicetone, β-mercaptoamine, etc.

Exemple : Compusul $[Pt_2(P(C_4H_9)_3)_2(SC_2H_5)_2Cl_2]$ are următoarea structură

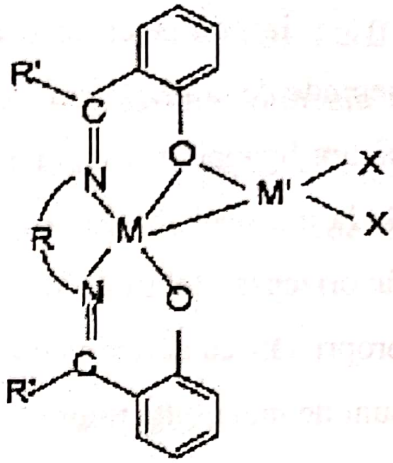


Alte două exemple le constituie bazele Schiff şi compuşii binucleari de mai jos:

Scanned with OKEN Scanner



baze Schiff



compuşii binucleari

3. **După natura atomilor donori din liganzi,** avem următoarea împărţire:

a) compuşi de coordinaţie cu liganzi N-donori: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; $[Nien_3]^{2+}$;

b) compuşi de coordinaţie cu liganzi P-donori: $[M(PPh_3)_4]^{2+}$, unde M poate fi Ni, Pd, Pt;

c) compuşi de coordinaţie cu liganzi O-donori: $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$;

d) compuşi de coordinaţie cu liganzi S-donori: $[Pd(SCN)_4]^{2-}$;

e) compuşi de coordinaţie cu liganzi halogen-donori: $[FeCl_4]^-$;

f) compuşi de coordinaţie cu liganzi micşti: $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$;

4. **Tipul liganzilor**, împarte compuşii de coordinaţie în:

a) acido-complecşi, în care liganzii sunt de tipul ionilor negativi, radicali acizi, ca de exemplu: $(X)^-$, $(NO_2)^-$, $(CN)^-$ în : $[MX_6]^{n-}$; $[M(NO_2)_6]^{n-}$; $[M(CN)_6]^{n-}$.

b) amino-complecşi, complecşi cu NH_3 sau amine organice ca liganzi. De exemplu: $[M(NH_3)_6]^{n+}$;

c) aqua-complecşi, în care ligandul este apa. De exemplu: $[M(H_2O)_6]^{n+}$;

d) hidroxo-complecşi, în care ligandul este OH^-. De exemplu: $[M(OH)_x]^{m-}$;

5. **Numărul de coordinaţie** grupează , compuşii de coordinaţie astfel:

Scanned with OKEN Scanner

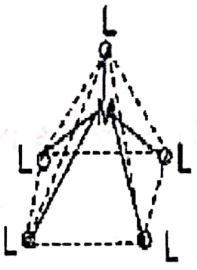
a) compuşi cu NC = 2, (dicoordinaţi), cu formula generală ML_2, unde M este ion central cu rază şi sarcină mică, având structura electronică $(n-1)d^{10}$ ca în cazul Ag(I), Cu(I), Au(I), de exemplu: $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^-$, etc.

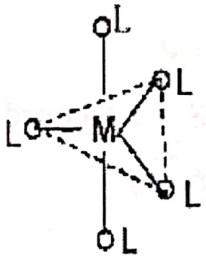
b) compuşi cu NC = 3, (tricoordinaţi), cu formula generală ML_3, foarte rar întâlniţi, la halogenurile complexe în soluţii apoase de săruri alcaline, ca în cazul: Ag(I), Cu(I), Cd(II), Hg(II), Zn(II), de exmplu $[CuCl_3]^{2-}$

c) compuşi cu NC = 4, (tetracoordinaţi), ML_4, sunt foarte des întâlniţi în cazul metalelor tranziţionale. În funcţie de structura electronică a ionului metalic central şi de tipul de hibridizare, numărului de coordinare 4 îi corespund două tipuri de structuri spaţiale plan-pătrată şi tetraedrică. În determinarea geometriei de coordinaţie, un rol important îl joacă şi ligandul. Liganzii care creează un câmp slab determină o hibridizare dsp^2, deci o geometrie plan-pătrată, în timp ce în cazul câmpului puternic apare o hibridizare de tip sp^3 ceea ce corespunde unei structuri tetraedrice. De exemplu: $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cu(CN)_4]^{3-}$,$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[NiCl_4]^{2-}$.

d) compuşilor cu NC = 5, (pentacoordinaţi), relativ rar întâniţi, le corespund două structuri spaţiale : bipiramidă trigonală şi piramidă tetragonală.

piramidă tetragonală



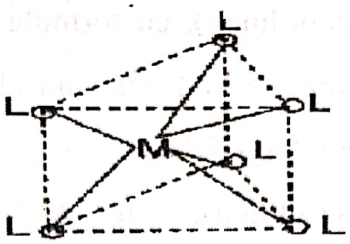


bipiramidă trigonală

e) compuşii cu NC = 6, (hexacoordinaţi), sunt cei mai răspândiţi în compuşii de coordinaţie clasici. Majoritatea metalelor tranziţionale formează complecşi cu simetrie octaedrică, în mod deosebit remarcându-se: Cr(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II), Pd(IV), Pt(IV). De exemplu: $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[FeF_6]^{3-}$,$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $(C_6H_6)_2Cr$ (dibenzen cromul(0))

Geometria corespunzătoare numărului de coordinare 6 este octaedrică sau prismă trigonală ca în figura de mai jos:

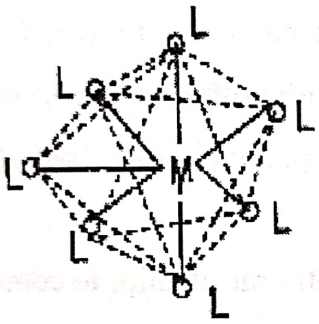
Scanned with OKEN Scanner

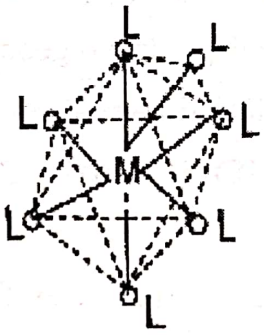


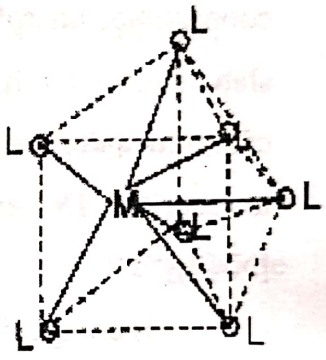
prismă trigonală

f) compuşi cu NC = 7, (heptacoordinaţi), se întâlnesc la unii complecşi de Zr(IV), Hf(IV), etc., prezentând trei poliedre de coordinare: bipiramidă pentagonală, octaedru monopiramidal, prismă trigonală monopiramidală. De exemplu: $K_3[ZrF_7]$, $K_2[NbF_7]$, $K_2[TaF_7]$.

La numărul de coordinare 7 există trei structuri spaţiale, ca în figura de mai jos:







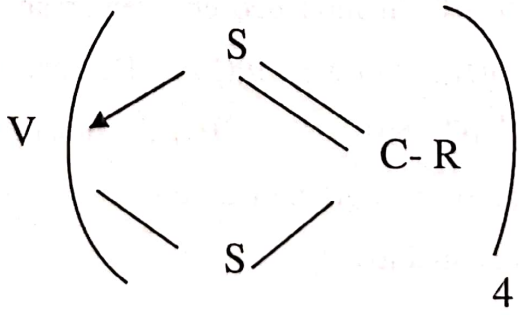
bipiramidă pentagonală, octaedru monopiramidal, prismă trigonală mono-piramidală

g) compuşi cu NC = 8, (octacoordinaţi), prezintă peste o treime din elemente în minerale, aliaje şi complecşi.

Exemple:

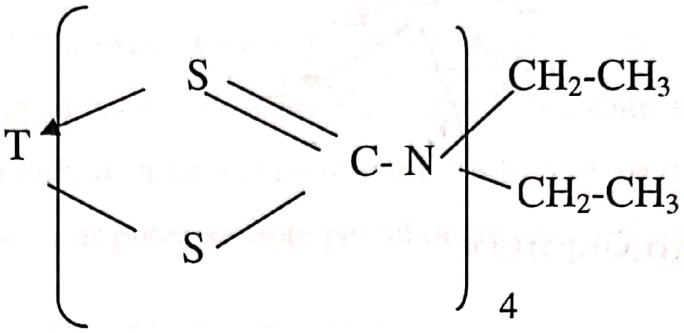
$Na_3[TaF_8]$,

vanadiu(IV) tetrakis-ditiocarboxilat unde R poate fi : CH_3, $C_6H_5^-$

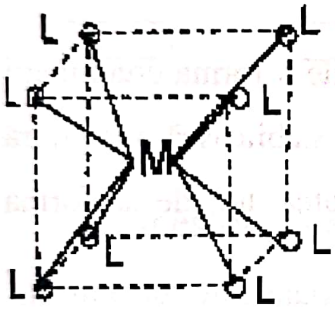


Scanned with OKEN Scanner

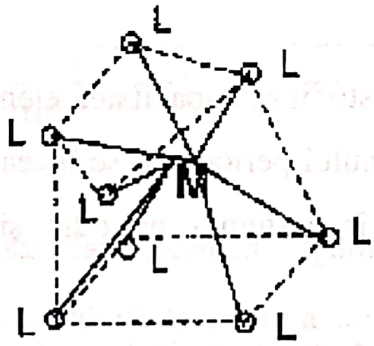
telurul(IV) formează un tetrakis- chelat: $Te[(SSCN(CH_2\text{-}CH_3)_2]_4$



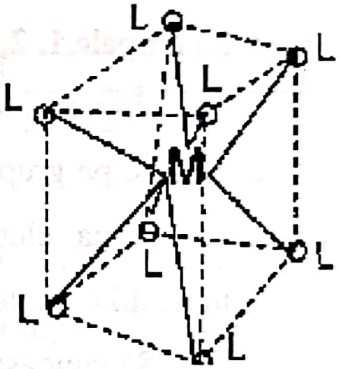
Geometriile corespunzătoare numărului de coordinare 8 sunt reprezentate mai jos:



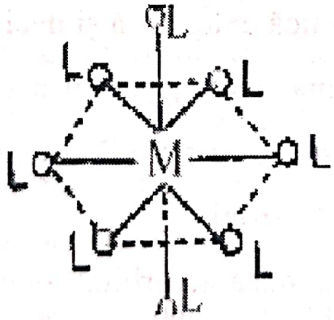
cubic,



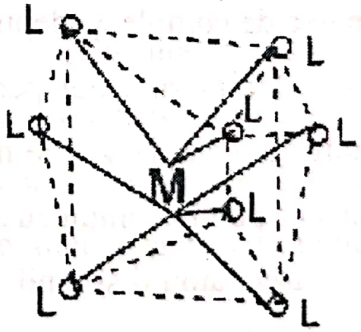
antiprismă pătratică,



dodecaedru trigonal,



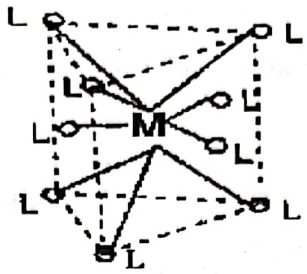
bipiramidă hexagonală,



prismă trigonală bipiramidală

h) compuşilor cu NC = 9, (eneacoordinaţi) le corespunde o structură spaţială de prismă tripiramidală, care este redată mai jos:

Scanned with OKEN Scanner



prismă
tripiramidală

Exemple: $K[La(edta)(H_2O)_3]\cdot 5H_2O$

4. Capacitatea elementelor de a forma combinaţii complexe în funcţie de structura electronică

4.1. Grupele 1, 2, 13- 18

În acest capitol se studiază capacitatea elementelor de a forma combinaţii complexe pe grupele sistemului periodic şi se încearcă să se stabilească o legătură între poziţia elementelor în sistemul periodic şi capacitatea lor de a forma combinaţii complexe.

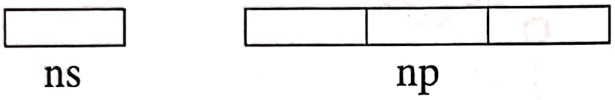
Se cunoaşte faptul că structura electronică exterioară a elementelor reflectă proprietăţile chimice ale acestora şi implicit capacitatea lor de a forma combinaţii chimice, o reactivitate mai mult sau mai puţin pronunţată. Deci, se poate spune că formarea de complecşi depinde de structura electronică exterioară şi deci de poziţia elementelor în sistemul periodic. După cum s-a mai arătat, pentru a se forma o combinaţie complexă este nevoie de un atom central, care posedă orbitali liberi şi liganzi ce pun în comun cu acesta perechile lor de electroni.

Deci atomii şi ionii care provin de la aceştia, dacă au orbitali liberi ar putea forma combinaţii complexe cu diferiţi liganzi dacă legăturile respective sunt relativ stabile. Deoarece prezenţa orbitalilor liberi în structura exterioară a atomilor şi ionilor proveniţi de la aceştia este dependentă de poziţia elementelor respective în sistemul periodic rezultă că formarea combinaţiilor complexe are aceeaşi dependenţă.

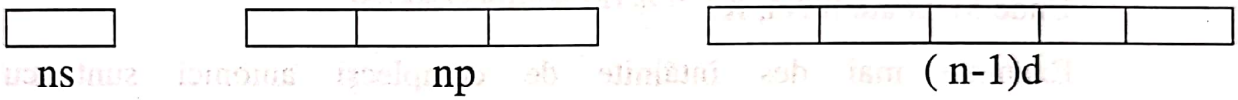
Scanned with OKEN Scanner

Grupa 1 : Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

Reamintim că structura electronică exterioară a atomilor acestor elemente este ns^1. Elementele acestei grupe se caracterizează printr-un volum mare, respectiv printr-o rază mare a atomilor. Tendinţa acestor elemente este de a forma ioni pozitivi, monovalenţi, deci de a ceda ultimul electron de pe ultimul strat rămânând cu orbitali liberi care ar putea accepta perechile de electroni de la liganzi.



sau



Acestor cationi le este caracteristică legătura ionică. Ionii metalelor alcaline au , în general o tendinţă redusă de a forma combinaţii complexe deoarece legăturile între liganzi şi aceşti ioni sunt slabe ca urmare a razei mari a ionilor respectivi, a acţiunii polarizante slabe, care descreşte de la $Li^+ \rightarrow Cs^+$ şi a configuraţiei stabile de gaz rar a acestor ioni.

Dintre compuşii coordinativi ai acestor ioni, cel mai des întâlniţi sunt cei cu liganzi oxigenaţi şi în primul rând cu apa.Însă şi acvocomplecşii formaţi nu au stabilitate prea mare, ei nerămânând în totalitate cu apa în cristal. Numerele de coordinaţie cel mai des întâlnite ale acestor elemente sunt 4 şi 6, cu aranjările spaţiale corespunzătoare tetraedrice şi octaedrice.

Un exemplu interesant de combinaţii complexe ale metalelor alcaline îl constituie criptaţii formaţi cu polieterii macrociclici obţinuţi prin sinteză. Aceşti complecşi obţinuţi constituie modele pentru studiul transportului ionilor metalelor alcaline prin membranele bilogice. Polieterii macrociclici conţin intre 9 şi 60 de atomi în ciclu şi sunt alcătuiţi dintr-o cavitate centrală bidimensională, hidrofilă(cicluri care conţin între 3 şi 20 de atomi de oxigen sau sulf şi azot) şi o

Scanned with OKEN Scanner

„cochilie" alifatică sau aromatică hiddrofobă, care determină solubilitatea compuşilor ionici în solvenţi slab ploari sau nepolari, inclusiv trecerea prin membrană hidrofobă.(fig.4.1)

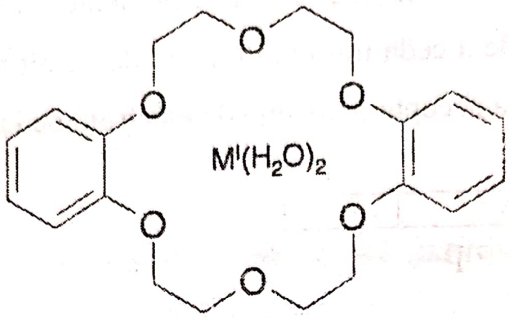
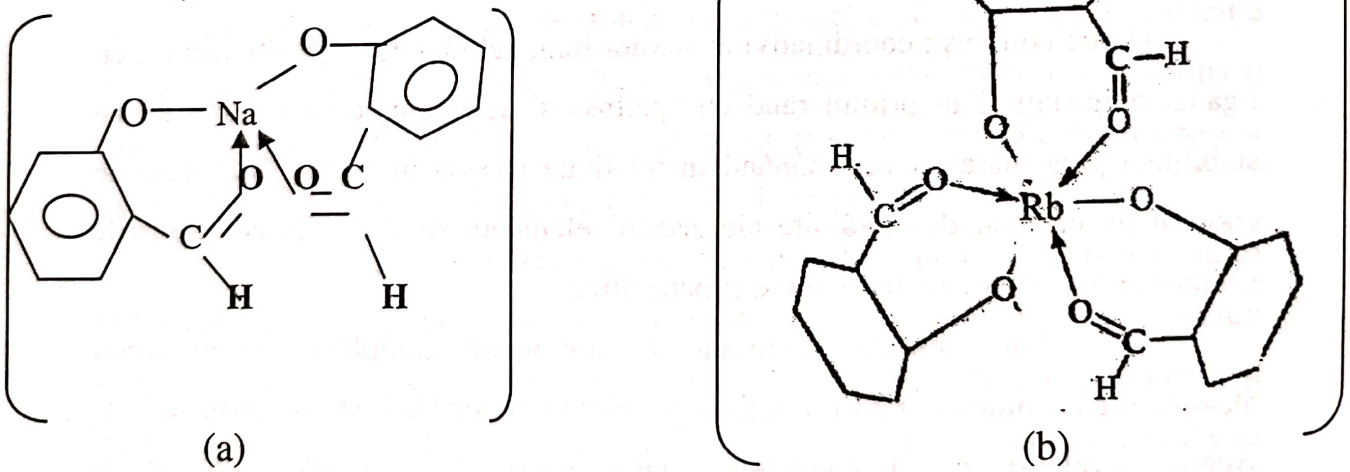


Fig.4.1. Criptat al unui M^I cu polieter macrociclic

Unde M^I poate fi Na, K.

Exemple mai des întâlnite de complecşi anionici sunt cu o-hidroxibenzaldehida în raport de combinare 1:2 şi cationii: Li^+, Na^+(fig. 4.2.a), K^+ şi Cs^+. Rb^+ formează cu aceasta complex neutru hexacoordinat (fig. 4.2.b). Complecşi neutri chelatici formează benzoil acetona cu atomii centrali Li^+, Na^+(fig.4.3.a,b) şi K^+

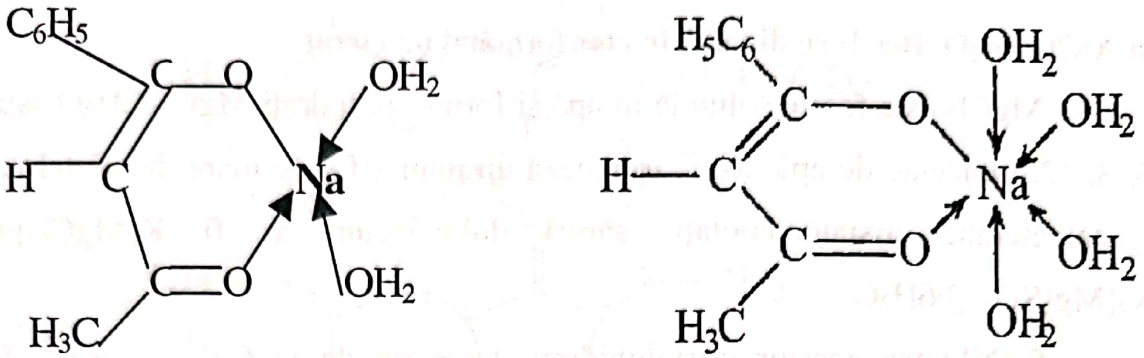


(a) (b)

Fig.4.2.Complexul cu Na^+ şi o-hidroxibenzaldehida, tetracoordinat; raport de combinare 1:2 (a)

Complexul cu Rb^+ şi o-hidroxibenzaldehida, hexacoordinat; raport de combinare 1:3 (b)

Scanned with OKEN Scanner



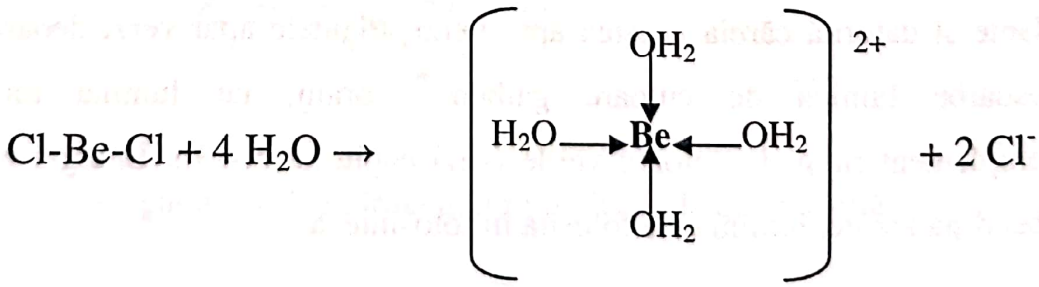
(a) (b)

Fig.4.3. Complexul cu Na^+ şi benzoil acetona 1:1, tetraacoordinat (a) şi hexacoordinat(b)

Grupa 2 : Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

Ţinând cont de faptul că structura electronică exterioară a atomilor acestor elemente este ns^2, se observă o uşoară creştere a capacităţii acestora de a forma compuşi coordinativi faţă de metalele alcaline. Apa este, deasemenea, cel mai des întâlnită ca ligand în complecşii cationilor acestei grupe. Complecşii chelaţi cu acizii aminopolicarboxilici cu ionii metalelor din aceasta grupa au stabilitate diferită care variază in ordinea următoare: $Mg^{2+} < Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Ra^{2+}$.

În cazul beriliului, avem spre exemplu, clorura tetrahidratată $BeCl_2 \cdot 4H_2O$ sau altfel scrisă $[Be(H_2O)_4]Cl_2$.



Formarea clorurii de beriliu tetrahidratată

Scanned with OKEN Scanner

Prin evaporarea soluţiilor apoase de $BeCl_2$ se obţine $[Be(H_2O)_4]Cl_2$, care prin încălzire puternică trece în BeO şi nu $BeCl_2$. La fel se comportă $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ şi $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. $BeCl_2$ se dizolvă în eter formând un eterat.

$MgCl_2$ este foarte solubilă în apă şi formează hidraţi $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ sau cu 4, 6, 8, 12, molecule de apă. Mg^{2+} formează un număr foarte mare de cristalohidraţi, cristaloeteraţi, cristaloalcoolaţi, săruri duble cum ar fi $K[MgCl_3] \cdot 6H_2O$, $K_2[Mg(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$.

Stabilitatea acestor cristalohidraţi descreşte de la $Ca^{+2} \rightarrow Ra^{+2}$. Un alt ligand des întâlnit în chimia analitică este etilendiaminotetraacetic (EDTA) fig.4.4. Sarea sa de sodiu se numeşte complexon III. Ca^{2+} şi Mg^{2+} formează complecşi cu acest ligand, fiind folosită această proprietate a lor pentru ai doza din apele dure (fig.4.5).

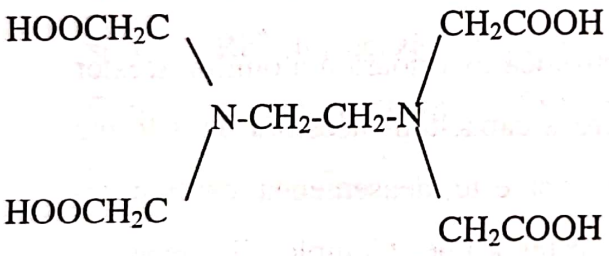


Fig.4.4
EDTA

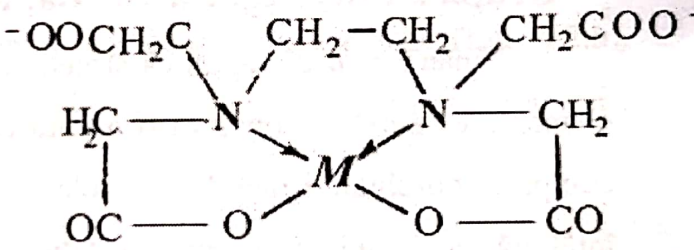


Fig.4.5. Complex de Ca^{2+} sau Mg^{2+} cu EDTA

Un alt complex al Mg^{2+} este clorofila, un pigment verde care se află în plante şi datorită căreia acestea apar verzi. Plantele apar verzi deoarece clorofila absoarbe lumina de culoare galben - oranj; iar lumina reflectată este complementară şi de culoare verde (vezi capitolul 5.4.3.). Energia rezultată prin absorbţia acestei lumini este folosită în fotosinteză.

Scanned with OKEN Scanner

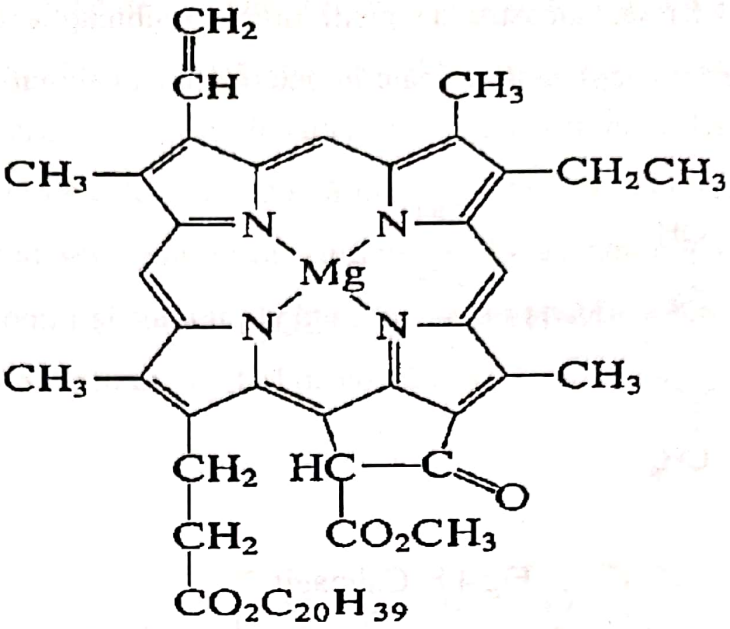


Fig.4.6. Clorofila

Mg^{2+} în clorofilă este tetracoordinat(fig. 4.6).

Formarea legăturilor de hidrogen intre moleculele de clorofilă conduce la o structură polimerică iar prin adiționarea unei molecule de apă Mg^{2+} devine pentacoordinat (fig.4.7.).

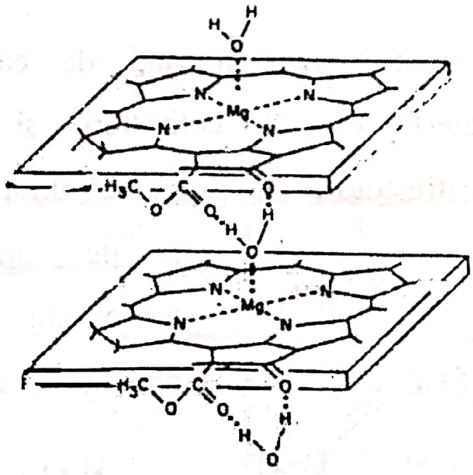


Fig. 4.7. Formarea legăturilor de hidrogen intre moleculele de clorofilă

Ionul de Mg formează complecși cu o serie de liganzi cu diferite proprietăți: cu calceina sau o, o'- dihidroxiazobenzenul se obțin compuși fluorescenți(62-67). Cu 8 - hidroxichinolina sau fosfatul de amoniu formează compuși greu solubili iar

Scanned with OKEN Scanner

cu calmagitul (fig.4.8) sau albastru de metil timol combinaţiile complexe sunt colorate . Toate aceste reacţii sunt utilizate in determinarea cantitativă a Mg^{2+} din mediu biologic.

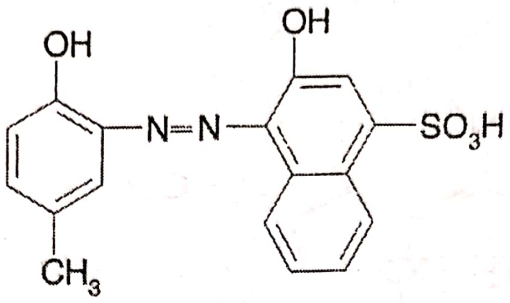


Fig.4.8. Calmagit

O serie de complecşi formează cu Ca^{2+}, complecşi fluorescenţi(calceina) greu solubili (oxalat , cloranilat, etc) sau coloraţi (o-cresol-ftaleina, alizarina, arsenazo, etc.) utilizaţi pentru determinarea in laboratoarele medicale a Ca^{2+}.

Cu liganzii ce conţin S metalele din grupa a II-a nu formează în soluţie apoasă complecşi datorită caracterului covalent relativ redus al legăturii în astfel de compuşi. La Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} se mai întâlnesc complecşi cu NH_3 de forma $[M(NH_3)_6]^{+2}$.

Complecşi chelaţi neutrii sunt formaţi de către metalele alcalino pământoase cu β – dicetonele(fig.4.9.), β - cetoesteri şi α - dicarboxilici esteri. Complecşi dichelatici cu acetilacetona de forma alăturată se pot forma în urma reacţiei dintre acetilacetona şi hidroxidul metalului alcalino pământos, sau cu soluţiile apoase

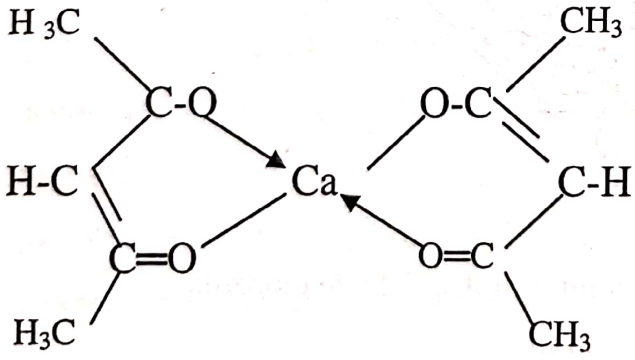


Fig.4.9.Complex biciclic al Ca cu β - dicetona

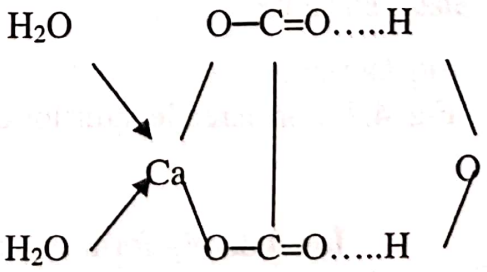


Fig.4.10 .Oxalatul de calciu trihidratat

Scanned with OKEN Scanner

ale metalelor alcaline de cianuri. Oxalatul de calciu trihidratat (fig.4.10) este un alt complex al calciului, care poate avea structura din figura alăturată. Ca^{2+}, Sr^{2+} şi Ba^{2+} nu formează complecşi chelatici anionici şi cationici. Este de reţinut, totuşi, faptul că sufatul de calciu se dizolvă într-o soluţie apoasă concentrată de sulfat de amoniu formând sare complexă, sulfatul dublu de amoniu şi calciu (fig.4.11) . Sulfatul de stronţiu şi sulfatul de bariu nu se dizolvă în soluţii apoase de sulfat de amoniu şi deci nu formează astfel de complecşi .

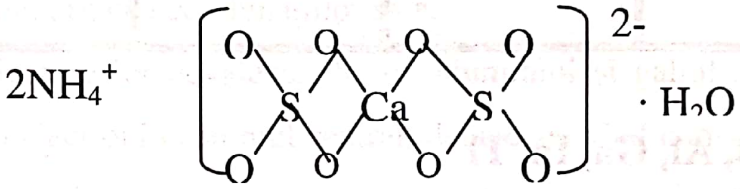


Fig. 4.11. Sulfatul dublu de amoniu şi calciu

Tabelul nr.4.1. Câteva exemple de complecşi ai ionilor metalelor alcalino-pământoase

Metalul	**Be**	**Mg**	**Ca**	**Sr**	**Ba**
1	2	3	4	5	6
Complex nechelatic **- neutru** **- anionic** **- cationic**	$Be[N(SiMe_3)_2]_2$ $K_2[Be(OH)_4]$ $K_2[BeCl_4]$ $K_2[Be_2F_7]$ $Be(H_2O)_4X_2$ X=NO_3, ClO_4, ½ SO_4, ½ CO_3	$Mg(NH_3)_2X_2$ X=Cl^-,ClO_4^-,NO_3^-, CN^- $K_2[MgCl_4]$, $K_2[MgF_4]$ $[Mg(H_2O)_4](ClO_4)_2$ $[Mg(NH_3)_4]Cl_2$ $[Mg(NH_3)_6](ClO_4)_2$ $[Mg(H_2O)_6](ClO_4)_2$	$Ca(C_2H_5)_2$ $[Ca(H_2O)_2](ClO_4)_2$ $[Ca(NH_3)_4]Cl_2$ $[Ca(H_2O)_4](NO_3)_2$ $[Ca(H_2O)_6]Cl_2$	$Sr(C_2H_5)_2$ $[Sr(H_2O)_2](ClO_4)_2$ $[Sr(H_2O)_4](ClO_4)_2$ $[Sr(H_2O)_4](NO_3)_2$ $[Sr(H_2O)_6]Cl_2$	$Ba(C_2H_5)_2$ $[Ba(H_2O)_2](ClO_4)_2$ $[Ba(H_2O)_6]I_2$

Scanned with OKEN Scanner

1	2	3	4	5	6
Complex chelatic **- neutru** **- anionic** **-** **cationic**	Acetilacetonat Sulfat dublu de metal alcalin Acetat normal Oxalat Salicilat $[Be(en)_2]Cl_2$	Acetilacetonat Acetat normal	Acetilacetonat $CaC_2O_4 \cdot 3H_2O$	Acetilacetonat	Acetilacetonat
π-complex		$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Mg$			

Grupa 13 : B, Al, Ga, In, Tl

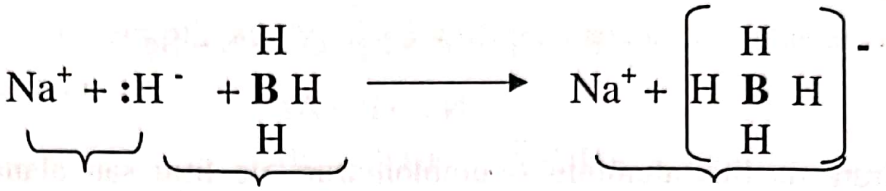
Structura electronică exterioară a atomilor acestor elemente este ns^2np^1.

În grupa a treisprezecea, ca şi în alte grupe ale sistemului periodic, primul element se deosebeşte foarte mult de celelalte care-l urmează. Borul are caracter de nemetal iar celelalte elemente din grupă au caracter metalic. Din această cauză şi compuşii lor se deosebesc între ei în special privind tipul de legături ce se realizează şi proprietăţile combinaţiilor respective. Borul este legat covalent în toate combinaţiile sale iar aluminiul şi galiul sunt legaţi covalent în combinaţiile lor cu halogeni, azotul şi carbonul şi mai mult electrovalent în combinaţiile cu oxigenul.

Borul, spre deosebire de aluminiu, nu formează aqvosăruri, deoarece într-un câmp destul de puternic, moleculele de apă trebuie să sufere o disociere avansată care duce la formarea hidroxo şi oxo-grupelor. Pentru a explica mai bine acest lucru se poate lua ca un criteriu "intensitatea câmpului ionic" care este direct propoţională cu e/r^2, unde e = sarcina electrică a ionului , r = raza ionului.

Scanned with OKEN Scanner

Bor.....$e/r^2 = 3/ 0,2^2 = 75$, Aluminiu.....$e/r^2 = 3/ 0,57^2 = 9,2$



hidrura de sodiu *donor* — hidrura de bor *acceptor* — borohidrura de sodiu *complex*

Taliul este cel mai electropozitiv element din această grupă şi este legat electrovalent în majoritatea combinaţiilor sale.

În combinaţiile lor covalente, borul, aluminiul şi galiul se caracterizează prin deficienţa în electroni la atomul central, deoarece avînd numai trei electroni în stratul de valenţă, ele utilizează în acest tip de combinaţii numai trei orbitali hibridizaţi sp^2 iar al treilea orbital p rămâne vacant. Datorită acestei particularităţi, tendinţa compuşilor borului de tip BX_3 şi în mare parte a compuşilor covalenţi ai aluminiului este de a ocupa orbitalul vacant 2p, respectiv 3p sau de a-şi completa octetul de electroni la atomul central.

Prin formarea de legături coordinative în procesul de complexare (cu donori de electroni), se realizează tendinţa de a-şi completa octetul de electroni folosind orbitalul p vacant. Astfel compuşii de tipul EX_3, (E = B sau Al), funcţionează ca acceptori de electroni prin orbitalul p vacant. Aşa se explică formarea complexului stabil $Na[AlCl_4]$ prin încălzirea NaCl cu $AlCl_3$.

Poziţia în seria tensiunilor electrochimice şi în sistemul periodic în zona de limită între elementele cu caracter metalic şi nemetalic cât şi a particularităţilor structurii lor electronice justifică faptul că aluminiul ca metal de tip p formează combinaţii cu un grad de covalenţă uneori destul de apreciat. Aceasta, totodată explică de ce combinaţiile aluminiului se caracterizează prin proprietăţi intermediare între acelea ale unor metale şi ale unor nemetale. Al^{3+} manifestă o tendinţă redusă de a forma combinaţii complexe însă preferă liganzii „duri" caracterizaţi printr-un atom donor de electronegativitate ridicată, greu polarizabil

Scanned with OKEN Scanner

cu orbitali atomici vacanţi de energie ridicată greu accesibil. Din această cauză Al^{3+} preferă liganzii în ordinea:

$$F > Cl > Br > I \text{ şi } O >> S \sim Se$$

$$N >> P > As$$

Hidrura de litiu-aluminiu (aluminohidrura de litiu sau alanatul de litiu) $Li[AlH_4]$ se prepară prin acţiunea $AlCl_3$ asupra LiH în suspensie eterică:

$$AlCl_3 + 4LiH \rightarrow Li[AlH]_4 + 3LiCl$$

Combinaţia $Li[AlH_4]$ solidă incoloră, solubilă în eter, se descompune sub acţiunea apei sau a căldurii la 150^0C:

$$Li[AlH_4] + 4H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + LiOH + 4H_2$$

$$2Li[AlH_4] \xrightarrow{t^o} 2Al + 2LiH + 3H_2$$

Prin tratarea $Li[AlH_4]$cu amoniac lichid sau cu amine primare şi secundare se degajă hidrogen, conform reacţiei:

$$Li[AlH_4] + 4NH_3 \rightarrow Li[Al(NH_2)_4] + 4H_2$$

Hidrura de aluminiu-litiu serveşte drept catalizator şi reducător în industria farmaceutică.

$Ca[AlH_4]_2$ se obţine prin amestecarea CaH_2 cu $AlCl_3$ în tetrahidrofuran după reacţia:

$$2AlCl_3 + 4CaH_2 \rightarrow Ca[AlH_4]_2 + 3CaCl_2$$

$Ca[AlH_4]_2$ se dizolvă în eter, dioxan sau benzen şi reacţionează cu apa:

$$Ca[AlH_4]_2 + 8H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2Al(OH)_3 + 8H_2$$

Se cunosc şi alţi hidroaluminaţi ca:

$$Na[AlH_4], Ti[AlH_4]_4, Li[AlH_4]$$

Hidroxidul de aluminiu proaspăt precipitat este amfoter reacţionând cu hidroxizii alcalini conform reacţiei, solubilizându-l:

$$Al(OH)_3 \downarrow + NaOH + 2H_2O \rightarrow Na^+ + [Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$$

tetrahidroxo- diacvo-aluminatul de sodiu

Scanned with OKEN Scanner

Domeniul de existenţă al hidroxidului de aluminiu este cuprins în limitele de pH = 4,1 şi 11,9.

$Al(OH)_3$ este un amfolit şi disociază astfel, formând în final acidul complex tetrahidroxoaluminic:

$$Al^{3+} + 3OH^- \leftrightarrow Al(OH)_3$$

$$Al(OH)_3 + 3H_2O \leftrightarrow [Al(OH)_4\,(H_2O)_2]^- + H^+$$

acidul tetrahidroxo-diacvo-aluminic

Fluorura de aluminiu formează cu fluorurile metalelor alcaline şi alcalino-pământoase fluoroaluminaţi greu solubili în apă de formule: $M^I[AlF_4]$, $M^{II}{}_3[AlF_6]_2$, $M^IM^{II}[AlF_6]\cdot H_2O$, $M^{II}[AlF_4]_2$.

Hexafluoroaluminatul trisodic, denumit criolit, $Na_3[AlF_6]$ se găseşte în stare naturală sau poate fi preparat sintetic şi se utilizează la obţinerea aluminiului metalic (sau a fluorului elementar) prin procedeul, electrolitic, la prepararea acidului fluorhidric în industria sticlei şi a emailurilor.

Aruncată în apă, clorura de aluminiu se dizolvă repede , sfârâind puternic. Soluţia conţine un hexahidrat $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, care se poate obţine cristalizat la evaporare. Din $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ nu se poate obţine $AlCl_3$ căci la încălzire se degajă HCl şi se formează $Al(HO)_3$, Al_2O_3 şi o clorură bazică nedefinită.

Clorura de aluminiu nu se dizolvă în hidrocarburi, după cum s-a spus însă se solvă în solvenţi organici donori de electroni, capabil de a forma aducţi cu $AlCl_3$.

Compuşii halogenaţi împreună cu clorura de aluminiu anhidră formează aducţi ionizaţi care sunt intermediari importanţi într-o clasă principală de reacţii organice (reacţii Friedel – Crafts):

$$(CH_3)_3C - Cl + AlCl_3 \rightarrow (CH_3)_3C^+[AlCl_4]^-$$

$$RCO - Cl + AlCl_3 \rightarrow RCO^+[AlCl_4]^-$$

$AlBr_3$ cu bromurile metalelor alcaline şi alcalino-pământoase formează bromoaluminaţi de formule generale: $M^I[AlBr_4]$, $M^I[Al_2Br_7]$.

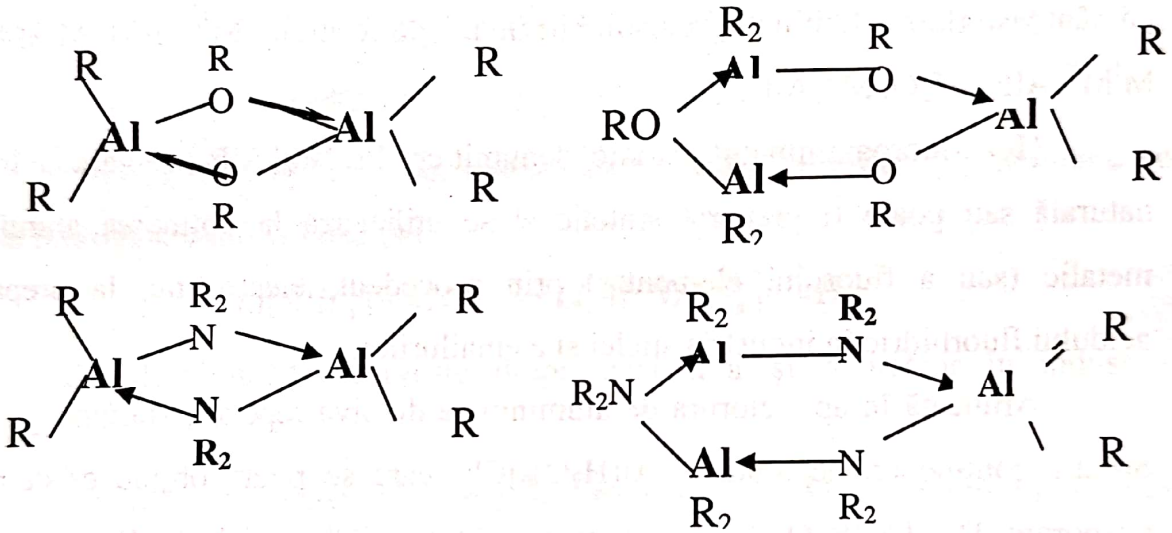
AlI_3 cu iodurile metalelor alcaline formează $M^I[AlI_4]$.

Scanned with OKEN Scanner

Prin încălzire la 73,6^{0}C, $Al_2(NO)_3 \cdot 9H_2O$ se topeşte şi se poate transformă în $[Al(H_2O)_6](NO_3)_3$.

Se mai cunosc şi alţi complecşi ai aluminiului printre care: acetatul complex de aluminiu $[Al_3(CH_3COO)_6(OH)_2]CH_3COO$, hexatiocianoaluminaţii $M_3[Al(SCN)_6]$.

Cei mai tipici reprezentanţi ai compuşilor ciclici coordinativi cu aluminiu tetracoordinat sunt alcooli şi aminoderivaţii aluminorganici. Cel mai uşor se realizează dimerizarea ciclică, însă în cazul când R din OR şi NR_2 este puţin voluminos cum ar fi CH_3 se obţin trimeri (vezi figura de mai jos).



Configuraţie electronică de octet ns^2 şi np^6 în care este încadrat şi Al^{3+} manifestă o tendinţă redusă de a forma combinaţii complexe însă preferă liganzii „duri" caracterizaţi printr-un atom donor de electronegativitate ridicată, greu polarizabil cu orbitali atomici vacanţi de energie ridicată greu accesibil. Din această cauză Al^{3+} preferă liganzii în ordinea:

F > Cl > Br > I şi O >> S ~ Se şi N >> P > As. Prin tratarea soluţiilor sărurilor de aluminiu (în mediu tamponat cu acetat de sodiu la pH de aproximativ

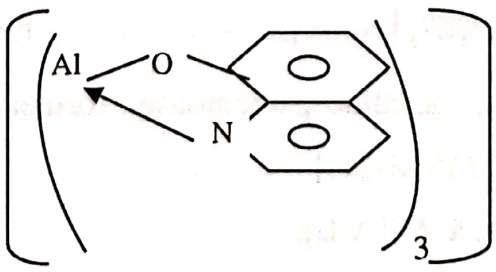
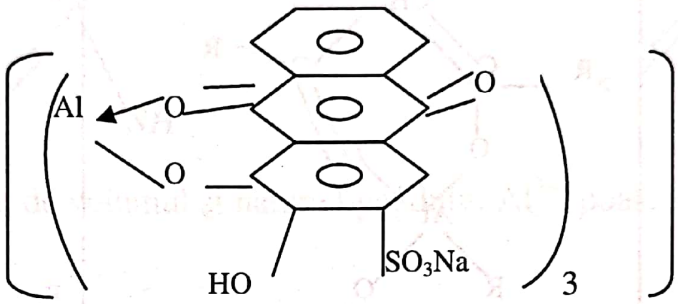


Fig.4.12 Complex cu Al(III) şi 8-oxichinolina

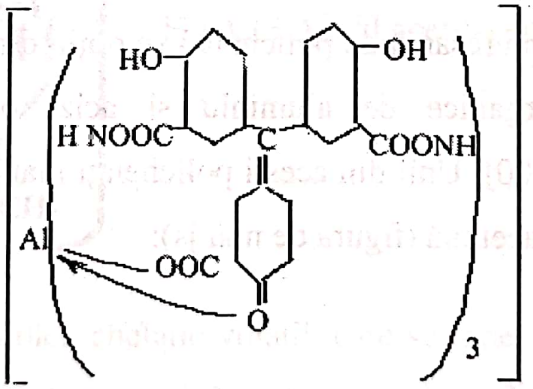
Scanned with OKEN Scanner

5) cu 8-oxi-chinolină se formează un complex chelatic neutru (fig.4.12) , sub formă de precipitat galben-verzui solubil în cloroform sau tetraclorură de carbon şi de formulă:

Prin tratarea soluţiilor sărurilor de aluminiu cu alizarina S (1,2 – dioxiantrachinonă – 3- sulfonat de sodiu) se formează un chelat neutru (un lac) de culoare roşie care are structura de mai jos:



Prin tratarea soluţiilor concentrate ale sărurilor de aluminiu în mediu slab acid, cu aluminonă rezultă un complex chelatic sub formă de precipitat roşu, prin care se dozează aluminiul (a se vedea structura de mai jos) :

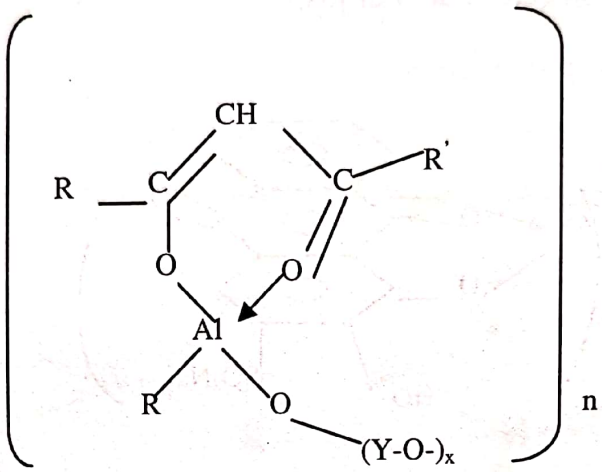


Trioxalataluminatul de amoniu $(NH_4)_3$ $[Al(C_2O_4)_3]$ este un exemplu de chelat anionic.

Al^{3+} poate fi complexat cu chinalizarina, acidul sulfosalicilic, eriocromcianina R, sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic, benzoat de sodiu, xilenoloronj.

Scanned with OKEN Scanner

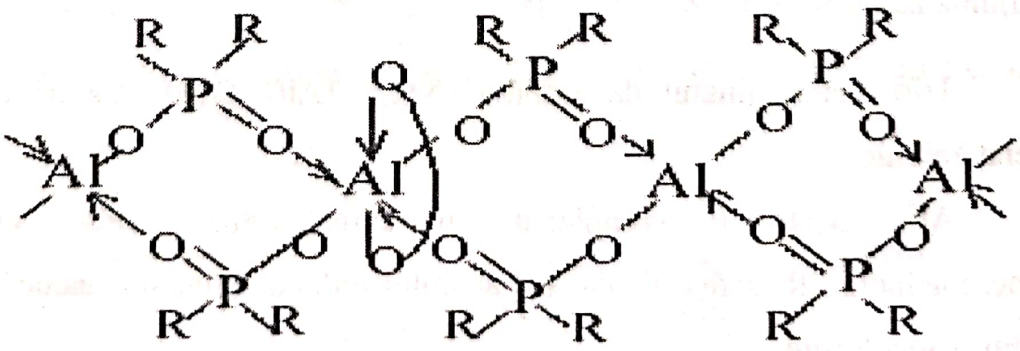
În anul 1958 s-a obţinut polichelaţi foarte interesaţi prin interacţiunea unui aluminiu alcoxid şi ester acetoacetat în care grupa aceto esterică este legată de atomul de aluminiu în ciclu chelat. Prin hidroliza compusului format se elimină alcool etilic iar prin încălzire se formează polichelaţi. Se cunosc peste o sută de polichelaţi de următoarea structură:



În care R şi R' radicali de hidrocarburi iar Y este radical al diolilor HOYOH.

Un interesant polichelat de aluminiu se obţine din săruri ale Al^{3+} şi 2,2 bis (4-oxifenil) propan.

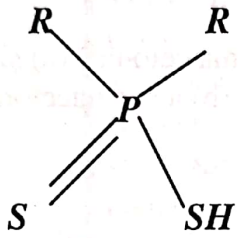
O categorie foarte interesantă de polichelaţi se obţin din acetilacetonatul de aluminiu sau săruri anorganice de aluminiu şi acizi organofosfinici s-au organotiofosfinici [94] – [100]. Unii din aceşti polichelaţi mai reţin ca ligand şi un radical provenit de la acetilacetonă (figura de mai js):

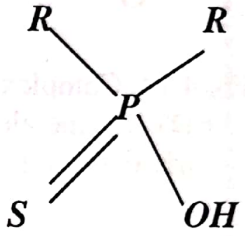


Scanned with OKEN Scanner

R = C_6H_5, C_2H_5, C_4H_9, etc. la acetilacetonă.

Pentru obţinerea acestui tip de polichelaţi se poate pleca şi de la acizii organotiofosfinici:





Ţinând cont de volumul şi natura ligandului Al^{3+}, poate fi tetracoordinat sau hexacoordinat.

Un complex anionic octaedru cunoscut sub numele de criolit este $M_3[AlF_6]$

Cu acetilacetona, Al(III) formează un chelat(fig.4.13) , cu forma enolică a ligandului (fi.4.15)

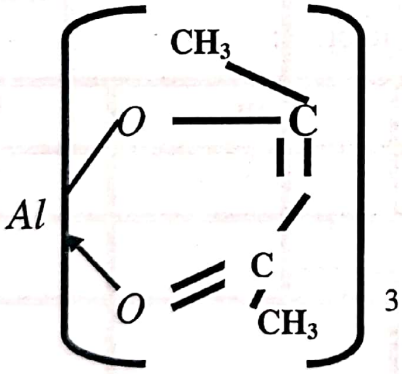


Fig.4.13 Acetil acetilacetonatul de aluminiu(III):

Este un complex chelatic volatil, care se topeşte la 192^{0}C, fierbe la 315^{0}C, este greu solubil în apă şi solubil în apă şi solubil în alcool, eter sau benzen.

Complexul cu EDTA are o structură spaţială octaedrică (fig.4.14.)

Scanned with OKEN Scanner

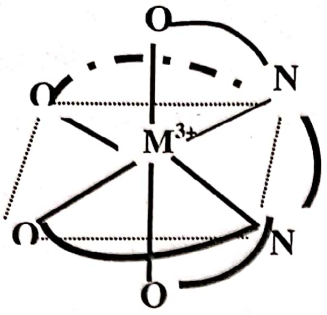
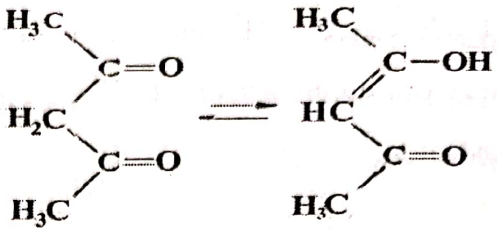


Fig.4.14. Complex cu EDTA şi metale trivalente.1:1



(a) (b)

Fig.4.15.Forma cetonică (a) şi forma enolică (b) a acetilacetonei

La complexare se închide, un ciclu de şase atomi, prin intermediul metalului. În general, cu acest ligand se pot complexa elementele trivalente.Ga^{+3}, In^{+3}, Tl^{+3} au capacitatea mai redusă de a forma compuşi coordinativi. Primele două formează în special cristalohidraţi.

Taliu (III) este oxidant puternic. Tl^{+3} trece uşor în Tl^{+1} şi de aceea nu se întâlnesc compuşi coordinativi cu acest cation (Tl^{+3}).

Tabelul nr.4.2.Exemple de complecşi ai elementelor grupei 13:

Elementul	B	Al	Ga	In	Tl
1	2	3	4	5	6
Complex nechelatic **- neutru** **- anionic** **- cationic**	$M(BH_4)$, $M=Li^+, Na^+, K^+$ HBF_4 $H[BF_3OH]$ $H[BF_2(OH)_2]$ $M\ B(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$M(AlH_4)$ $M= Li^+, Na^+, Ti^{4+}, In^{3+}$ $½\ Ca^{2+}$ $M[Al(C_2H_5)_4]$, unde M poate fi K $M[Al(OH)_4]$, unde M poate fi Na, K (există numai in soluţie) $M[AlCl_4]$, unde M poate fi Li, Na, K, NH_4 $M[AlBr_4]$, unde M poate fi Li, Na, K, NH_4, Cu	$(CH_3)_3Ga \leftarrow NH_3$ $Li[GaH_4]$ $Tl[GaH_4]$, $GaF_3(H_2O)_3$ $GaF_3(NH_3)_3$ $M_3[GaF_6]$ $M= Li^+, Na^+, NH_4^+$ $[Ga(H_2O)_6](ClO_4)_3$ $M\ Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$[In(CH_3)_3]_2O(C_2H_5)_2$ $In[InCl_4]$ $(NH_4)_3[InF_6]$ $[In(H_2O)_6](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$ $M\ In(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$Tl[TlCl_4]$ $H_2[TlOCl_3] \cdot 3H_2O$ $K_3[TlCl_6]$ $Cs_3[Tl_2Cl_9]$ $M\ Tl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Scanned with OKEN Scanner

1	2	3	4	5	6
		$M[AlI_4]$, unde M poate fi K $M[Al(OC_2H_5)_5]$, unde M poate fi Li, Na, K, Tl(I), Mg, Cu(II), Ni(II). $M[Al(OC_2H_5)_4]$ $K[AlX_4]$ X= Cl, Br, I $M_3[AlF_6]$ M =Li^+, Na^+, K^+ $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ $[Al(NH_3)_6]Cl_3$ M $Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ $(NH_4)_3[AlF_6]$			
Complex chelatic **- neutru** **- anionic** **- cationic**	BF_2acac	[Al EDTA]$^-$ $[Al(C_2O_4)_2]^-$ $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ $[Al(sulfosal)_2]^{3-}$ $[Al(sulfosal)_3]^{6-}$ $(NH_4)_3[Al(C_2O_4)_3]$ [Al(oxinat)] $[Al(acac)_3]$ [Al(sulfosal)] [Al(salicil)]$^+$ $[Al(acac)_2]^+$	$Ga(acac)_3$ $M_3[Ga(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ M=Na^+, K^+, NH_4^+	$In(acac)_3$ $NH_4[In(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ $[In(en)_3]Cl_3$ $[In(en)_2Cl_2]Cl$	$(C_2H_5)_2$Tlacac $NH_4[Tl(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ $(NH_4)_3[Tl(C_2O_4)_3]$ $[Tl(en)_3]Br_3 \cdot 2H_2O$

Grupa 14: C, Si, Ge, Sn, Pb

Structura electronică exterioară a atomilor acestor elemente este ns^2np^2.

Caracteristic acestei grupe sunt combinaţiile complexe cu F şi O, la fel ca şi în cazul borului, aluminiului şi lantanidelor. Nu sunt caracteristici complecşii cu adenzi ce conţin azot. Combinaţii complexe cu liganzi ce conţin sulf formează, în special Ge, Sn şi Pb.

Cei mai stabili fluoro-complecşi, în soluţie, sunt derivaţii de carbon, siliciu şi germaniu. Odată cu creşterea greutăţii atomice (deci şi a volumului) se observă o

Scanned with OKEN Scanner

creştere a numerelor de coordinaţie (efectul razei ionice). La carbon NC = 4 coincide cu valenţa iar la siliciu şi germaniu este caracteristic tipul de complex $M_2[EF_6]$. La staniu şi plumb se mai cunosc şi combinaţii de tipul: $M_4[SnF_8]$, $M_3[PbF_7]$, $M_4[PbF_8]$, $M_4[SnF_8]$, $M_4[SnF_8]$.

Acido-complecşii cu clor, brom şi iod sunt de cele mai multe ori de forma $M_2[EHal_6]$. Sărurile de forma $M_2[SnCl_6]$ sunt mult mai stabile decât $M_2[PbCl_6]$, datorită tendinţei pronunţate a Pb^{4+} de a se reduce. La matisarea sticlei se obţine complexul $H_2[SiF_6]$, acidul hexafluorosiliciu(IV). SiO_2(din sticlă) prin tratare cu HF(anhidru sau în soluţie) formează acest acid, care este un complex solubil şi se îndepărtează de pe sticlă prin spălare.

$$SiO_2 + 4\,HF \rightarrow SiF_4 + 2\,H_2O$$
$$SiF_4 + 4\,HF \rightarrow H_2[SiF_6]$$

acidul hexafluorosiliciu(IV)

Trecând la combinaţiile cu liganzi ce conţin oxigen, trebuie menţionat faptul că siliciu tetravalent şi carbonul nu formează acvo-complecşi datorită intensităţii foarte mari a câmpului electric.

Germaniu, staniu şi plumbul pot forma acvo-săruri, deşi aceste elemente au o tendinţă pronunţată de a da o hidroxo-reacţie după cum urmează:

$$[M(OH_2)_n]^{4+} \leftrightarrow [M(OH_2)_{n-1}OH]^{3+} + H^+$$
$$[M(OH_2)_{n-1}OH]^{3+} \leftrightarrow [M(OH_2)_{n-2}(OH)_2]^{2+} + H^+$$

Formarea acvohidroxo-ionilor implică o tendinţă de polimerizare prin eliminarea apei de la doi sau mai mulţi acvohidroxo-ioni, aceasta fiind însoţită de formarea unor punţi de oxigen (sau punţi olice)(acizi polisilicici, poligermanici, polistanici), ducând până la formarea unor particule coloidale.

În afară de eliminarea intermoleculară a apei, care duce la polimerizare, poate avea loc şi un proces de eliminare a apei de la hidroxilii aceluiaşi ion central. Acest proces este legat de formarea grupei carbonilice în cazul carbonului, prin eliminarea unei molecule de apă de la două grupe hidroxil, legate de acelaşi atom de carbon.

Se cunosc toate tetrahalogenurile staniului , tetrafluorura si tetraclorura de plumb (tabelul 4.3)

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.3. Tetrahalogenurile staniului , tetrafluorura si tetraclorura de plumb

MX_4	Aspect, proprietăți
SnF_4	Solid, alb, pt=705^{0}C(sublimare)
$SnCl_4$	Lichid, incolor, pt=114^{0}C
$SnBr_4$	Solid, cristalin, alb, pt= 33^{0}C
SnI_4	Cristale portocalii, pt= 144^{0}C,
PbF_4	Cristale galbene, pt= 600^{0}C
$PbCl_4$	Ulei galben instabil termic, pt= -15^{0}C (cristale galbene)

Spre deosebire de celelalte tetrahalogenuri, care sunt covalente, tetrafluorurile EF_4 (SnPb) sunt compuşi ionici, cristalini. Conform reacției de mai jos, se obține SnF_4 prin reacția dintre SnS_2 şi SF_4:

$SnS_2 + SF_4 \rightarrow SnF_4 + 3S$

SnF_4 este izostructurală cu PbF_4 . Structura sa se prezintă în straturi octaedrice de SnF_6 care sunt distorsionate tetragonal, unite prin colțuri în plan (fig.4.16).

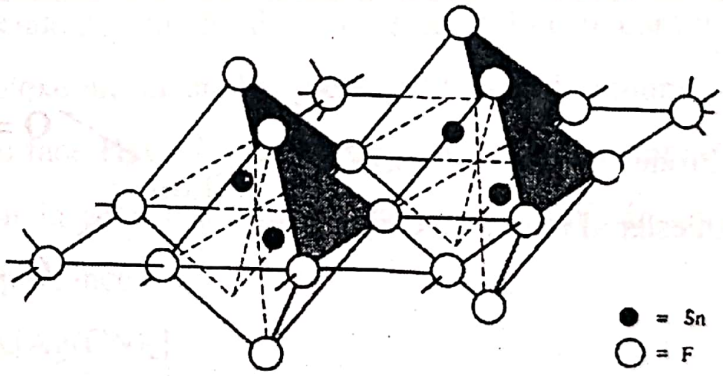


Fig. 4.16. Structura SnF_4

Teraclorurile ECl_4 (E= Sn, Pb) sunt de natură covalentă. $SnCl_4$ se obține prin combinarea directă a elementelor la rece, iar $PbCl_4$ prin reacția PbO_2 cu HCl (concentrat) la rece.

În apă hidrolizează destul de uşor, după reacția de mai jos:

$SnCl_4 + 6H_2O \leftrightarrow H_2[Sn(OH)_6] + 4HCl$

Scanned with OKEN Scanner

Tetraclorurile au proprietăţi de acizi Lewis cu formarea de halogenocomplecşi in reacţie cu halogenurile metalelor alcaline sau cu hidracizii:

$ECl_4 + 2MCl \leftrightarrow M_2[ECl_6]$, (E= Sn, Pb)

$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ se utilizează la obţinerea parfumurilor şi săpunurilor.

Tuturor elementelor din grupa a –XIV-a , începând de la Si, le sunt caracteristici complecşii interni formaţi cu ajutorul combinaţiilor organice hidroxilate, care pot genera cicluri.Astfel Si, Ge şi Sn complexează în acest sens, cel mai des, cu β dicetone.

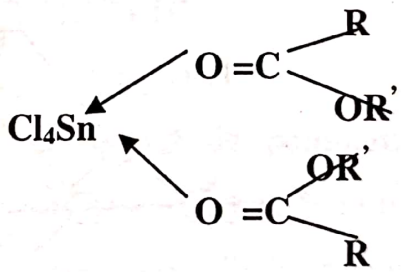
Staniu formează un complex în soluţie, prin tratarea în mediu alcalin a azotatului de bismut cu o soluţie de tetrahidroxo staniu(II) de sodiu.

$$2Bi(NO_3)_3 + 3Na_2[Sn(OH)_4] + 6\,NaOH \longrightarrow 2\,Bi + 3Na_2[Sn(OH)_6] + 6\,NaNO_3$$

tetrahidroxo staniu(II) de Na — *hexahidroxo staniu(IV) de Na*

Pentru Sn tetravalent(aflat mai ales sub forma $SnCl_4$) mai sunt caracteristici numeroşi produşi de adiţie cu liganzi care conţin oxigen şi mai puţin cu azot. Pentru primul caz se poate da ca exemplu produşii de combinare cu esterii acizilor carboxilici, a căror structură este reprezentată mai jos, iar pentru cel de al doilea caz, $SnCl_4 \cdot 2py$.

Produs de adiţie al Sn(IV)
cu un ester al unui acid carboxilic



De obicei Sn (IV) în astfel de compuşi are numărul de coordinaţie 6.

Staniu şi plumbul bivalent formează numeroşi complecşi de tipul cristalohidraţilor, iar acido-complecşii acestor elemente sunt puţin stabili în soluţie.

În această grupă, începând de la Si şi până la Pb se poate afirma că tendinţa de a forma complecşi (observată pe baza diversităţii tipurilor de complecşi formaţi), creşte odată cu creşterea greutăţii atomice, atingând un maxim la Sn(IV).

Scanned with OKEN Scanner

La Pb(IV) diversitatea liganzilor scade din cauza tendinţei pronunţate de a trece la Pb(II).

În tabelul de mai jos sunt date câteva exemple de complecşi ale elementelor grupei 14.

Tabelul nr.4.4.Exemple de complecşi ale elementelor grupei 14:

Elementul	C	Si	Ge	Sn	Pb
Complex nechelatic - anionic	$K[PtCl_3C_2H_4]$ $Na[C(C_6H_5)_3]$	$Li[Si(C_2H_5)_3]$ $Li[Si(C_6H_5)_3]$ $Na_2[SiF_6]$	$Cs[GeCl_3]$ $Cs_2[GeCl_6]$ $Na[GeH_3]$ $Li[Ge(C_2H_5)_3]$ $Na[Ge(C_6H_5)_3]\cdot 3NH_3$, $K_2[GeF_6]$, $Cs_2[GeCl_6]$	$K[SnCl_3]$, $K[SnI_3]$ $Na[Sn(CH_3)_3]$ $Na[Sn(C_6H_5)_3]$ $SnCl_4(OHC_2H_5)_2$ $K_2[Sn(OH)_6]$ $K_2[SnCl_6]$ $K_2[SnF_4(C_2H_5)_2]$	$K_2[PbCl_4]$ $K_2[Pb(HCO_2)_4]$ $K_4[PbCl_6]$ $Na[Pb(C_6H_5)_3]$ $K_2[Pb(OH)_6]$ $(NH_4)_2[PbCl_6]$
Complex -chelatic -neutru - cationic		$[(acac)_3Si]Cl$	$Ge(acac)_2Cl_2$ $[(acac)_3Ge]CuCl_2$		$Pb(acac)_2$

O clasă specială de complecşi o constituie cei în care conţin ligandul CN^-. Combinațiile complexe ale metalelor grele cu ligandul cianura sunt in general insolubile (excepție face $Hg(CN)_2$, care este covalenta). Cianura de argint, AgCN este insolubilă chiar în acizi tari diluați , dar este solubilă în cianură alcalină cu formarea unui complex incolor:

$AgCN + KCN \rightarrow K[Ag(CN)_2]$

Ionul CN^- se aseamănă în această reacție cu anionii halogenură, de unde vine şi denumirea de pseudocianură.

Cianurile metalelor alcaline sunt cristalizate in rețeaua NaCl sau CsI(doar cianura de cesiu) şi conțin anionul cianură CN^- cu structura $^-:C\equiv N:\cdot$. Cianurile metalelor alcaline sunt reducători energici. Cristalul cianurii de argint este compus din lanturi infinite.

Scanned with OKEN Scanner

Se pot menţiona câteva exemple(tabelul 4.5.) în care acesta coordinează metalele tranziţionale.

Tabelul nr.4.5. Exemple de complecşi cu ligand CN^-:

Complexul	Număr de coordinaţie	Metalul(M)
$K_2[M(CN)_4]$	4	Ni^{+2}, Pd^{+2}, Pt^{+2}
$K_4[M(CN)_6]$	6	Mn^{+2}, Fe^{+2}, Co^{+2}
$K_3[M(CN)_6]$	6	Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ir^{3+}
$K_2[M(CN)_6]$	6	Os^{+4},Ru^{+4}, Pt^{+4}
$K_5[M(CN)_8]$	8	Mo^{+3}
$K_4[M(CN)_8]$	8	Mo^{+4}, W^{+4}
$K_3[M(CN)_8]$	8	Mo^{+5}, W^{+5}

Măsurătorile de raze X pe complecşii $K_4[Mo(CN)_8]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ şi $K_3[Ag(CN)_4]$ au indicat faptul că gruparea CN^- se leagă de metalul tranziţional prin atomul de carbon.

O altă clasa aparte de compuşi coordinativi o constituie aceea care conţin ca ligand gruparea carbonil. Combinaţiile complexe carbonilice sunt de obicei formate numai prin tranziţia electronică a metalelor atât în legătura donor-acceptor cât şi л-dativă cu gruparea carbonil(CO). Singura excepţie o reprezintă Zr şi Hf care nu formează carbonili.

Carbonilii se "înrudesc" cu compuşii organometalici. Deasemenea ei conţin legătura M-C, sunt volatili, evaporându-se chiar şi la temperatura camerei. Se dizolvă în solvenţi nepolari, fiind insolubili în solvenţi polari cum ar fi apa. Carbonilii sunt termic instabili descompunându-se în metal şi CO până la temperatura de 200^0C. Unii carbonili formează amestecuri explozive în amestec cu aerul cum ar fi spre exemplu $Fe(CO)_5$ şi $Ni(CO)_4$.

Monoxidul de carbon poate coordina cu metalele tranziţionale în mai multe feluri:

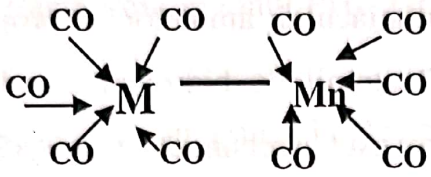
1. carbonilul este monodentat : **M←CO**

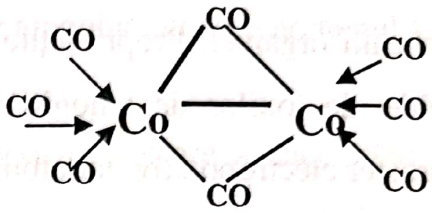
Scanned with OKEN Scanner

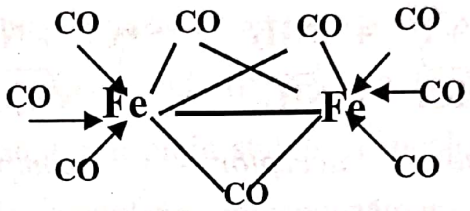
Exemplu: $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$, $Os(CO)_5$

2. Carbonilii bi – şi poli- nucleari

Exemple de carbonili dimerizaţi : $Mn_2(CO)_{10}$, $Co_2(CO)_8$, $Re_2(CO)_{10}$, $Tc_2(CO)_{10}$, $Fe_2(CO)_9$







3.Isocarbonilii sunt formaţi prin participarea atomului de oxigen la legătura coordinativă. C—O→M←O—C

Exemplu: COAuOC

Grupa 15: N, P, As, Sb, Bi

Structura electronică exterioară a atomilor acestor elemente este ns^2np^3, iar tendinţa de a se coordina creşte de la N la Bi.

La această grupă se întâlnesc combinaţii complexe în care elementele din diferiţi compuşi pot fi şi liganzi. Atunci când acestea funcţionează ca generatori de complecşi se poate spune că ele se aseamănă cu cele din grupa a XIV-a, în privinţa diversităţii liganzilor. Numerele de coordinaţie ale compuşilor de coordinaţie variază de la 4 la 6.

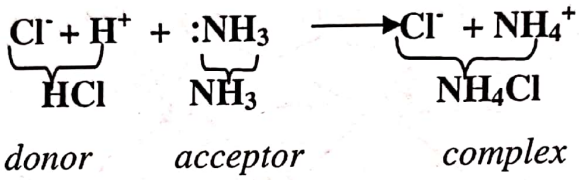
O importanţa destul de mare o reprezintă, numărul de oxidare pe care-l au elementele acestei grupe. Astfel, azotul pentavalent este un foarte slab generator de complecşi. În treapta de oxidare +3, azotul are o tendinţă mare de a atinge numărul de coordinaţie 3 prin formarea de complecşi cu metalele grele (combinaţiile ce conţin ligandul NO_2^- se leagă de metal prin intermediul azotului). La numerele de

Scanned with OKEN Scanner

oxidare –1, -2 şi –3 ale atomilor de azot, spre exemplu, din hidroxilamina, hidrazină şi respectiv din amoniac, aceştia pot atinge numerele de coordinaţie 4.

Combinaţiile de tip "amoniu", cum ar fi hidroxilamoniu, hidrazoniu sunt combinaţii în care azotul este atomul central iar liganzii sunt atomii de hidrogen şi radicalii organici. Proprietăţile dipolare ale amoniacului, aminelor şi proprietăţile acide ale ionilor de amoniu indică faptul că atomii de hidrogen coordinaţi au caracter electropozitiv, iar atomul central de azot este oarecum electronegativ.

Reacţia de mai jos redă formarea clorurii de amoniu.



Fosforul este un generator de complecşi mai tipic decât azotul. În treapta de oxidare +5, poate fi întâlnit ca atom central coordinat cu liganzi ce conţin atomi de oxigen sau de fluor. Hexafluorofosfaţii de formulă generală $M[PF_6]$ pot constitui un exemplu foarte interesant de hexaacido-derivaţi ai elementelor pentavalente, deci şi pentru P^{+5}.

Acidul hexafluorofosforic corespunzător $H[PF_6]$ este un acid tare şi se formează prin introducerea anhidridei posforice P_2O_5 în soluţie de acid fluorhidric 40% sau prin încălzirea anhidridei fosforice de fluorură de amoniu la 135 ^{0}C. Sărurile sale sunt incolore. Ionul complex $[PF_6]^-$ este foarte stabil rezistând la încălzirea îndelungată cu alcalii. Sărurile acidului hexafluorofosforic pot fi considerate ca fiind complecşi de tipul sărurilor duble, care se formează prin unirea unei halogeno-anhidride tipice cu o moleculă de acid fluorhidric sau de fluorură metalică.

La numărul de oxidare +3, se poate vorbi despre derivaţii acidului fosforos H_3PO_3, în care hidrogenul este înlocuit cu radicali alchilici sau arilici precum şi de fosfinele terţiale substituite de tipul PR_3. Acestea au o tendinţă foarte pronunţată de a forma complecşi. Atunci când coordinarea are loc prin intermediul fosforului, NC = 4. Este important de menţionat că tendinţa de a funcţiona ca şi grupă

Scanned with OKEN Scanner

coordinativă, este proprie derivaţilor substituiţi şi nu acidului H_3PO_3 sau fosfinei PH_3. O explicaţie ar fi aceea că în H_3PO_3, NC = 4, în timp ce în trietilfosfit, spre exemplu, posforul este nesaturat din punct de vedere coordinativ. La PH_3, capacitatea redusă de a se coordina cu metalele poate fi ataşată cu tendinţa redusă de a se transforma în ionul PH_4^+ (spre deosebire de amoniac, unde fenomenul este invers).

Coborând în grupă la As, Sb, Bi, se observă o creştere a capacităţii de formare de complecşi.

Astfel pentru arsenul pentavalent se pot da ca exemple fluorurile de forma $M[AsF_6]$ şi $M_2[AsF_7]$, iar la arsenul trivalent pe lângă acestea mai există şi clorurile complexe, care sunt mai puţin stabile şi incolore: $M[AsCl_4]$, $M_2[AsCl_5]$, $M_3[AsCl_6]$, iar bromurile complexe corespunzătoare sunt de culoare galben deschis.

Atât stibiu cu numărul de oxidare +5, cât şi cel cu +3 este întâlnit în clorurile şi bromurile complexe relativ stabile, ce conţin ionii $[SbCl_6]^-$ şi $[SbCl_6]^{3-}$şi respectiv $[SbBr_6]^{-3}$şi $[SbBr_6]^{-2}$. Se cunosc şi complecşi de tipul $M[SbCl_4]$, $M_2[SbCl_5]$(M= NH_4^+, Na^+, K^+,1/2Ba^{2+}, 1/2Cu^{2+}, 1/2Sn^{2+}, etc.)

Liganzii oxigenaţi care pot coordina As^{+5} şi Sb^{+5} sunt mai variaţi decât în cazul fosforului. $[OAs(OC_6H_4O)_3]H_3$ şi $[OSb(OC_6H_4O)_3]H_3$ sunt două exemple de complecşi care conţin pirocatechină. Aceşti acizi împreună cu sărurile lor derivate hidrolizează uşor în soluţie apoasă. La fel fosfinele substituite, arsinele, stibinele şi bismutinele substituite pot forma complecşi cu metalele grele, atingând numărul de coordinaţie 4.

Halogenurile complexe de Bi^{+5}, sunt instabile în soluţie din cauza tendinţei cationului pentavalent de a se reduce. Cu liganzi anioni oxigenaţi se întâlnesc complecşi de tipul sărurilor duble care practic sunt necunoscuţi la arsen, dar sunt întâlniţi şi la stibiu. De exemplu: $M[Bi(SO_4)_2]$, $M_3[Bi(SO_4)_3]$.

Bismutul trivalent formează complecşi stabili. Astfel se cunosc fluoruri, cloruri, bromuri şi ioduri complexe de forma: $M[BiHal_4]$. Importanţă deosebită în chimia analitică prezintă compuşii de tipul $M[BiI_4]$. La fel ca şi la Bi^{+5}, se întâlnesc

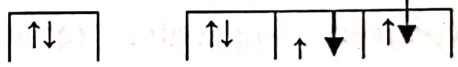
Scanned with OKEN Scanner

săruri duble de tipul $M_3[Bi(SO_4)_3]$.Tot la Bi^{+3} se mai cunosc compuşi cu liganzii: oxalat şi tiocianat. În tabelul 4.6 sunt date exemple de complecşi ale elementelor grupei 15

Tabelul nr.4.6.Exemple de complecşi ale elementelor grupei 15:

Elementul	N	P	As	Sb	Bi
Complex nechelatic - anionic - cationic	NH_4Cl	$K[PF_6]$	$K[AsF_6]$	$Na[Sb(OH)_4]$, $Na[SbCl_4]$ $K_2[SbCl_5]$, $K_3[SbCl_6]$ $M[SbX_6]$, X= OH, F, Cl $K[SbCl_6]$	$K[BiCl_4]$ $H_3[BiCl_6]$
Complex chelatic - neutru - anionic			$H[(C_6H_4O_2)_3As]\cdot 5H_2O$	$SbAcacCl_4$ $K[(C_6H_4O_2)_3Sb]$ $K[Sbox_2]$, $K[Sb(SO_4)_2]$	$K[BiOx_2]$ $K[Bi(SO_4)_2]$ $K_3[Bi(OH)_6]\cdot 4H_2O$ $(NH_4)_3[BiOx_3]$

Grupa XVI: O, S, Se, Te, Po

Compuşii ce conţin oxigen funcţionează cel mai mult ca liganzi. Aceasta deoarece, odată format octetul, O^{2-} joacă rol de donor de electroni si prin cei 4 electroni neparticipanţi (doi din *3s* şi doi din *3p*) p  în cazul când ligandul este apa, obţinându-se astfel acvocomplecşi. Exemple: $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$; $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; $CrCl_3.6H_2O$, etc. În grupele anterioare au fost date structuri ale complecşilor ce conţin liganzi ce se leagă de atomul central prin oxigen.

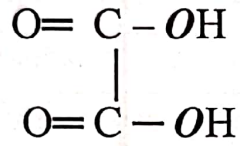
Un exemplu de combinaţie complexă a cărei liganzi se leagă de atomul central prin oxigen este complexul ce se formează în urma tratării ruginii, Fe_2O_3 , cu acidul oxalic $H_2C_2O_4$:

$$Fe_2O_{3(s)} + 6H_2C_2O_{4(aq)} \longrightarrow 2[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}{}_{(aq)} + 6H^+{}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$$

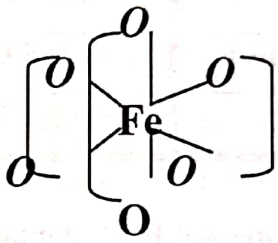
acidul trioxalato Fe(III)

Scanned with OKEN Scanner

Această reacţie se utilizează pentru scoaterea petelor de rugină deoarece acidul oxalic dizolvă prin complexare oxizii şi hidroxizii de fier. Structura acidului trioxalato Fe(III) este redată mai jos. Pentru simplificare s-au reprezentat numai atomii de oxigen care provin de la trei molecule de acid oxalic. Sunt notaţi oxigenii prin care se leagă ligandul cu litere înclinate (a se vedea figurile de mai jos). După formarea complexului, acesta fiind solubil, se poate îndepărta prin spălare.



acidul oxalic



Complexul octaedric al acidului trioxalatoFe(III)

Tabelu nr.4.7.Exemple de liganzi care conţin atomi donori oxigen sau sulf:

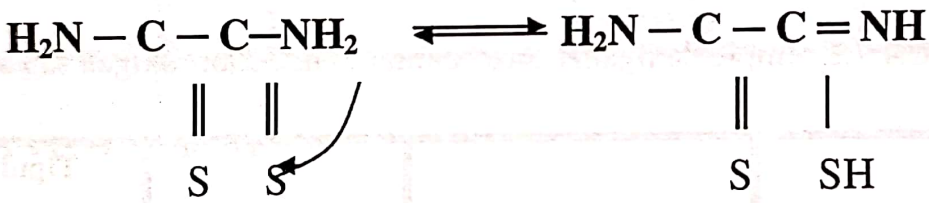
Denumirea	**Formula**	**Prescurtarea**	**Tipul ligandului şi atomii donori***
1	2	3	4
Oxigen molecular	O_2		B(O,O)
Glicinat	$H_2N-CH_2-COO^-$	gly	B(N,O)
Oxalat	$^-OOC-COO^-$	ox	B(O,O)
Acetilacetonat	$CH_3CCH{=}CCH_3$ (O, O^-)	acac	B(O,O)
maleonitrilditiolat	^-S, S^-, $C=C$, NC, CN	mnt	B(S,S)

Scanned with OKEN Scanner

1	2	3	4
sulfat	SO_4^{2-}		B(O,O)
carbonat	CO_3^{2-}		B(O,O)
aqua	H_2O		M(O)
hidroxo	OH^-		M(O)
acetat	CH_3COO^-	ac	M(O)
tiosulfat	$S_2O_3^{2-}$		B(O,O)
nitrito	ONO		M(O)

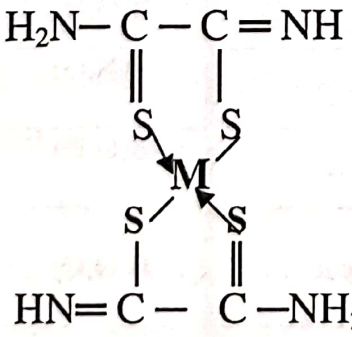
*M= monodentat,B= bidentat

Un exemplu de ligand care se leagă coordinativ de atomul central prin atomi de sulf este acidul rubeanic.



acidul rubeanic

Acidul rubeanic poate forma polimeri de coordinaţie cu mulţi cationi ai metalelor printre care Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+},Ti^{2+} etc., care provin de la monomerul complex:



Complex al unui M^{+2} cu acidul rubeanic în raport de combinare 1:2

Sulful intră în componenţa unor liganzi care formează complecşi prin dizolvarea unor cloruri sau oxizi ai metalelor grele:

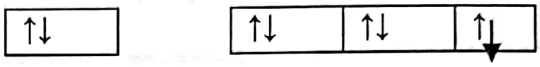
Scanned with OKEN Scanner

$$AgCl + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na[AgS_2O_3] + NaCl$$

tiosulfatoargintat(I) de sodiu

$$Ag_2O + 2\,Na_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow 2Na[AgS_2O_3] + 2NaOH$$

Grupa 17: F, Cl, Br, I, At

Halogenii în starea de oxidare –1 se manifestă ca liganzi cu structura electronică exterioară: 

Toţi halogenii au caracter oxidant şi prin urmare după dobândirea configuraţiei stabile de octet prin acceptarea unui electron în orbitalul ***p***, aceştia pot forma legături coordinative cu perechile de electroni neangajaţi în legături, funcţionând astfel ca liganzi. Mai jos sunt redate câteva exemple de complecşi ai halogenilor, în afară de At, acesta fiind radioactiv, nu prezintă stabilitate mare.

Tabelul nr.4.8.Exemple de complecşi cu ioni halogenură

Halogenul	**F**	**Cl**	**Br**	**I**
Complex anionic	$Na_2[MnF_5]$, $(NH_4)_2[MnF_4]$ $K[MnF_5]$, $K_2[MnF_6]$ $K_3[CoF_6]$ $K_2[FeF_4]$ $K[FeF_3]\cdot 2H_2O$ $K_2[FeF_5]$ $K_3[FeF_6]$ $K_2[RuF_6]$, $K_3[CrF_6]$	$K_3[IrCl_6]$, $K_2[MnF_6]$, $K[MnCl_5]$, $K_3[OsCl_6]$, $K_3[RuCl_6]$, $K_2[RuCl_5]$ $K_2[OsCl_6]$, $K_2[CrCl_5H_2O]$, $Li[FeCl_3]\cdot 3H_2O$, $Cs_2[FeCl_4]\cdot 2H_2O$, $K_2Na_2[FeCl_6]$	$K_3[IrBr_6]$	$K_3[IrI_6]$
Complex neutru		$[CoCl_2(NH_3)_2]$ $[Rh(H_2O)_3Cl_3]$	$[Rh(NH_3)_3Br_3]$ $[Ir(NH_3)_3Br_3]$	
Complex cationic		$[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(H_2O)_6]Cl_3$ $[Co(NH_3)_6]Cl_2$, $[Ir(NH_3)_6]Cl_3$ $[Rh(NH_3)_6]Cl_3$, $[Rh(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ $[Rh(py)_6]Cl_2$, $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ $[Ir(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ $[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$ $[Cr\ en_2Cl_2]Cl$		

Scanned with OKEN Scanner

Alte exemple de combinaţii complexe cu liganzi halogenură sunt date la unele grupe a căror elemente funcţionează ca atomi centrali.

Grupa 18: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Gazele rare au structura electronică exterioară foarte stabilă de octet şi nu sunt generatori de complecşi stabili . Aceste elemente formează cu apa compuşi de adiţie numiţi ***criptaţi***. Adiţia se realizeayă prin forţe secundare cum ar fi cele denumite Van der Walls.

4.2. Elementele tranziţionale

Metalele tranziţionale au orbilalele atomice ***d*** şi ***f*** parţial ocupate cu electroni, în stările de oxidare obişnuite. În funcţie de configuraţia lor electronică sunt de tipul ***d*** şi de tipul ***f*** . În primul caz, configuraţia este $(n-1)d^p ns^q$, unde ***p*** poate avea valori de la 1-10, iar ***q*** are, de obicei, valoarea 2, dar poate fi şi 1 sau 0.

Există patru serii de metale tranziţionale de tip ***d***, care sunt aşezate în sistemul periodic în perioadele 4,5,6 şi 7, începând cu elementul din grupa a III-a (Sc) şi terminând cu cel din grupa a XII-a B (Hg). În prima serie ***d***, $Sc_{(21)}$ –$Zn_{(30)}$, orbitalii ***3d*** sunt în curs de completare cu electroni(a se vedea tabelul nr.4.9.)

Tabelul nr.4.9. Configuraţia electronică şi simbolul stării fundamentale ale elementelor din prima serie ***d***

Nr. de ordine Z	Numele elementului	Configuraţia electronică
21.	Scandiu	$[Ar]4s^2 3d^1$
22.	Titan	$[Ar]4s^2 3d^2$
23.	Vanadiu	$[Ar]4s^2 3d^3$
24.	Crom	$[Ar]4s^1 3d^5$
25.	Mangan	$[Ar]4s^2 3d^5$
26.	Fier	$[Ar]4s^2 3d^6$
27.	Cobalt	$[Ar]4s^2 3d^7$
28.	Nichel	$[Ar]4s^2 3d^8$
29.	Cupru	$[Ar]4s^1 3d^{10}$
30	Zinc	$[Ar]4s^2 3d^{10}$

Scanned with OKEN Scanner

Cea de a-II-a serie ***d***, este constituită din metalele $Y_{(39)}$-$Cd_{(48)}$, unde se completează orbitalii din substratul ***4d***(Tab.4.10)

Tabelul nr.4.10. Configuraţia electronică şi simbolul stării fundamentale ale elementelor din a doua serie ***d***

Nr. de ordine Z	**Numele elementului**	**Configuraţia electronică**
39.	Ytriu	$[Kr]5s^2 4d^1$
40.	Zirconiu	$[Kr]5s^2 4d^2$
41.	Niobiu	$[Kr]5s^1 4d^4$
42.	Molibden	$[Kr]5s^1 4d^5$
43.	Techneţiu	$[Kr]5s^2 4d^5$
44.	Ruteniu	$[Kr]5s^1 4d^7$
45.	Rodiu	$[Kr]5s^1 4d^8$
46.	Paladiu	$[Kr]5s^0 4d^{10}$
47.	Argint	$[Kr]5s^1 4d^{10}$
48.	Cadmiu	$[Kr]5s^2 4d^{10}$

Din cea de a-III-a serie ***d*** fac parte elementele începând de la $La_{(57)}$ până la $Hg_{(80)}$. Aşa după cum se poate vedea în tabelul nr.4.11, se completează substratul ***5d***, cu unele inversiuni, luate drept excepţii.

Tabelul nr.4.11. Configuraţia electronică şi simbolul stării fundamentale ale elementelor din a treia serie d

Nr. de ordine Z	**Numele elementului**	**Configuraţia electronică**
1	2	3
57.	Lantan	$[Xe]6s^2 5d^1$
72.	Hafniu	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^2$
73.	Tantal	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^3$
74.	Wolfram-Tungsten	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^4$

Scanned with OKEN Scanner

1	2	3
75.	Reniu	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^5$
76.	Osmiu	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^6$
77.	Iridiu	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^7$
78.	Platina	$[Xe]6s^1 4f^{14} 5d^9$
79.	Aur	$[Xe]6s^1 4f^{14} 5d^{10}$
80.	Hidrargir-Mercur	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$

Combinaţii complexe ale metalelor tranziţionale

Metalele tranziţionale parcă "au venit pe lume" pentru a forma combinaţii complexe. Ele prezintă o tendinţă însemnată de a forma combinaţii complexe cu NC = 2-12 , având ca liganzi diferiţi anioni sau molecule anorganice şi organice. Această tendinţă este mai mare la cele ce au configuraţia electronică d^6, d^8 şi d^{10} comparativ cu cele cu d^7 sau d^9. Numărul de coordinaţie este determinat de configuraţia electronică, starea de oxidare şi raza generatorilor de complecşi, natura liganzilor, a ionilor din sfera de ionizare, condiţii de formare, etc.

Ionii cu numărul de orbitali disponibili de la doi şi până la şase, sunt favorizaţi energetic să formeze combinaţii complexe cu NC = 2, 4 şi respectiv 6.

Combinaţiile complexe cu NC = 2 au, de obicei, configuraţie liniară, cele cu NC = 4, tetraedrică, sau plan pătrată, cele cu NC = 6, octaedrică, iar cele cu NC = 8, antiprismă pătratică sau octaedru.

Cea de-a patra serie cuprinde elementele începând cu $Ac_{(89)}$ cu structura electronică exterioară $7s^2\ 6d^{1-10}$, Db(104), Ha(105), Rf(106), Bh(107), Hu(108), Mt(109),Ds(110), Rg(111), Cn(112).

Incepând de la Uut(113), Uuq(114), Uup(115), Uuh(116), Uus(117), Uuo(118), aceste elemente fac parte din seria (blocul) p.

Lantanidele si actinidele

Aceste elemente corespund numerelor de ordine începând de la Z = 57- 71 pentru lantanide şi Z= 89- 103 pentru actinide .

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul nr.4.11. Configuraţia electronică şi simbolul stării fundamentale ale elementelor din seria 4*f*

Nr. de ordine Z	Numele elementului	Configuraţia electronică
58.	Ceriu	$[Xe]6s^2 4f^2$
59.	Praseodim	$[Xe]6s^2 4f^2 5d^1$
60.	Neodim	$[Xe]6s^2 4f^3 5d^1$
61.	Prometiu	$[Xe]6s^2 4f^4 5d^1$
62.	Samariu	$[Xe]6s^2 4f^5 5d^1$
63.	Europiu	$[Xe]6s^2 4f^7$
64.	Gadoliniu	$[Xe]6s^2 4f^7 5d^1$
65.	Terbiu	$[Xe]6s^2 4f^9$
66.	Disprosiu	$[Xe]6s^2 4f^9 5d^1$
67.	Holmiu	$[Xe]6s^2 4f^{10} 5d^1$
68.	Erbiu	$[Xe]6s^2 4f^{11} 5d^1$
69.	Tuliu	$[Xe]6s^2 4f^{12} 5d^1$
70.	Yterbiu	$[Xe]6s^2 4f^{14}$
71.	Luteţiu	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^1$

Metalele tranziţionale de tip f au configuraţia electronică: $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-1}ns^2$ şi formează două serii *4f* şi *5f* . Aici se întâlnesc, deasemenea, unele excepţii, care se pot vedea în tabelul 4.12.

Tabelul nr.4.12. Configuraţia electronică şi simbolul stării fundamentale ale elementelor seriilor *5f*

Nr. de ordine Z	Numele elementului	Configuraţia electronică Seaborg Dawson	
1	2	3	
90.	Thoriu	$[Rn]5f^1 6d^1 7s^2$	$[Rn]6d^2 7s^2$
91.	Protactiniu	$[Rn]5f^2 6d^1 7s^2$	$[Rn]6d^3 7s^2$
92.	Uraniu	$[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$	$[Rn]6d^3 7s^2$

Scanned with OKEN Scanner

1	2	3	
93.	Neptuniu	$[Rn]5f^{4}6d^{1}7s^{2}$	$[Rn]5f^{4}6d^{1}7s^{2}$
94.	Plutoniu	$[Rn]5f^{5}6d^{1}7s^{2}$	$[Rn]5f^{5}6d^{1}7s^{2}$
95.	Americiu	$[Rn]5f^{7}6d^{0}7s^{2}$	$[Rn]5f^{6}6d^{1}7s^{2}$
96.	Curiu	$[Rn]5f^{7}6d^{1}7s^{2}$	$[Rn]5f^{7}6d^{1}7s^{2}$
97.	Berkeliu	$[Rn]5f^{8}6d^{1}7s^{2}$	$[Rn]5f^{8}6d^{1}7s^{2}$
98.	Californiu	$[Rn]5f^{9}6d^{1}7s^{2}$	$[Rn]\ 5f^{9}6d^{1}7s^{2}$
99.	Eisteiniu	$[Rn]5f^{10}6d^{1}7s^{2}$	$[Rn]5f^{10}6d^{1}7s^{2}$
100.	Fermiu	$[Rn]5f^{11}6d^{1}7s^{2}$	$[Rn]5f^{11}6d^{1}7s^{2}$
101.	Mendeleeviu	$[Rn]5f^{12}6d^{1}7s^{2}$	$[Rn]5f^{12}6d^{1}7s^{2}$
102.	Nobeliu	$[Rn]5f^{13}6d^{1}7s^{2}$	$[Rn]5f^{13}6d^{1}7s^{2}$
103.	Laurenţiu	$[Rn]5f^{14}6d^{1}7s^{2}$	$[Rn]5f^{14}6d^{1}7s^{2}$

Cele mai stabile configuraţii electronice ale metalelor tranziţionale sunt cele cu orbitalii atomici d sau f complet sau pe jumătate ocupate cu electroni (d^{10} sau d^{5}, respectiv f^{14} şi f^{7}). Aceste stări electronice explică unele anomalii în legătură cu configuraţia electronică a metalelor ce se găsesc la limita acestor configuraţii cu stabilitate maximă. Stările de oxidare variază de la –3 până la +8.

În general, metalele tranziţionale de tip d formează cationi bivalenţi, prin cedarea celor doi electroni din orbitalii atomici ***ns*** din ultimul strat, dar pot ceda toţi electronii impari din substrat, de pe (n-1), formând o varietate mare de compuşi cu stări de oxidare diferite.

Metalele tranziţionale de tip ***f***, formează de obicei cationi trivalenţi prin cedarea electronilor ns^{2} şi $(n-1)d^{1}$.

Datorită faptului că ionii metalelor tranziţionale posedă electroni impari combinaţiile complexe ale acestora sunt paramagnetice. De obicei, ele sunt şi colorate. De aceea aceştia sunt utilizaţi în studiul proprietăţilor lor magnetice şi în

Scanned with OKEN Scanner

domeniul spectrelor de diferite lungimi de undă. Aceşti ioni dispun de orbitali atomici liberi pentru formarea de legături coordinative funcţionând ca acceptori de perechi de electroni ai liganzilor. Astfel, metalele tranziţionale şi ionii lor prezintă o tendinţă accentuată de a funcţiona ca generatori de complecşi în formarea combinaţiilor complexe, cationice, anionice, neelectrolitice, mono- sau polinucleare şi complecşi chelaţi.

Grupa 3: Sc, Y

Se poate afirma că elementelor acestei grupe le sunt caracteristice complecşii cu liganzi oxigenaţi, la fel ca şi elementelor grupelor 1 şi 2. Cei ce conţin S nu formează complecşi stabili în soluţie apoasă, deorece legăturile chimice, în acest caz nu sunt predominant covalente.

În ceea ce priveşte combinaţiile cu liganzi cu N şi în special aminiacaţii şi amminele, formarea lor în soluţie apoasă este datorată solubilităţii foarte mici a hidroxizilor respectivi alărturi de imposibilitatea formării legăturii puternic covalente sau legăturii cu interacţiuni pronunţate de polarizare.

La fel ca B şi Al, scandiu formează fluoruri complexe de tipul $K_3[ScF_6]$, $K[ScF_4]$, $K_2[ScF_5]$, stabile în soluţie apoasă. Spre exemplu prin dizolvarea ScF_3(insolubil în apă) în exces de HF sau NH_4F se poate forma ionul complex $[ScF_6]^{3-}$.Deasemenea Sc formează, ca şi Al, oxalaţi complecşi de tipul $M_3[Sc(C_2O_4)_3]$.

Datorită intensiţii câmpului ionului de Sc se pot forma săruri cu apa de cristalizare. Intensitatea funcţiei bazice, care este legată de scăderea intensităţii câmpului (comparativ cu Al), face posibilă existenţa carbonaţilor complecşi de tipul $M[Sc(CO_3)_2]\cdot n\ H_2O$ (se ştie că pentru formarea carbonaţilor complecşi este necesar un *minim de funcţie bazică*). Au fost sintetizaţi complecşii $(NH_4)_3[Sc(C_2O_4)_3]$ şi $K_3[Y(C_2O_4)_3]\cdot 9\ H_2O$. Stabilitatea fluorurilor complexe scade în grupă de la Sc la Lu, odată cu creşterea razei ionice.

Sc, Y şi Lu formează complecşi cu combinaţiile organice hidroxilate, cum sunt oxo-acizii, β-dicetonele. Sc^{3+} formează complex neutru cu ligandul

Scanned with OKEN Scanner

acetilacetona, cu aranjarea spaţială octaedrică: $Sc(acac)_3$, figura 4.17. Tot în starea de oxidare 3+ formează complecşi anionici $K[ScF_4]$, cu aranjare spaţială tetraedrică, $K_2[ScF_5]$ bipiramidă trigonală şi octaedru $K_3[ScF_6]$, care este insolubil în apă.

Deoarece La poate forma complecşi numai cu ionul de Cs, care este mai puţin polarizabil, arată că hexafluoroytriaţii(III) au o stabilitate mai mare decât hexafluorolantanaţii(III).

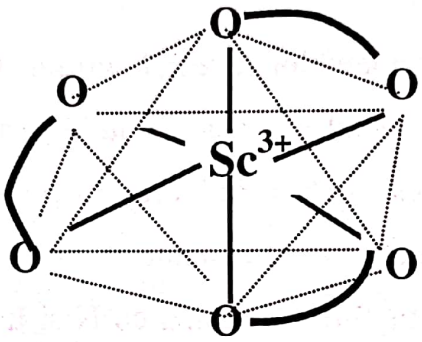


Figura 4.17.
$Sc(acac)_3$

Comportamentul Ce^{+4} este asemănător cu al elementelor grupei 4, în privinţa tipurilor de complecşi pe care-i poate forma. Există o tendinţa pronunţată a complecşilor de Ce(IV)de a trece la starea de oxidare inferioară şi anume la Ce(III). În tabelul 4.13. sunt date exemple de complecşi, ai elementelor Sc, Y, La.

Tabelul nr. 4.13. Exemple de complecşi, ai elementelor Sc, Y, La.

St. de oxidare	**Tipul Compl.**	**hibridizarea**	**Sc**	**Y**	**La**
III	**neutru**	**octaedru**	$Sc(acac)_3$	$Y(acac)_3$	$La(acac)_3$
	anionic	**tetraedru**	$K[ScF_4]$		
		bipiramidă trigonală	$K_2[ScF_5]$	$Y[(NO_3)_5]^{2-}$	$K[La(edta)(H_2O)_3]\cdot 5H_2O$
			$Sc[(NO_3)_5]^{2-}$	$K[YF_4]$,	
		octaedru	$K_3[ScF_6]$	$K[YF_5]$,	
				$K_3[Y(C_2O_4)_3]$	
complex-л			$(л\text{-}C_5H_5)_3Sc$		

Sunt date şi exemple de complecşi ai La, deoarece are structură asemănătoare cu a celorlalte două elemente Sc, Y.

Scanned with OKEN Scanner

Ionii lantanidelor manifestă preferinţă accentuată pentru liganzi cu oxigen, interacţia electrostatică asigurând stabilitatea complecşilor.

Ionii lantanidelor au numere de numere de coordinare anormal de mari: 6, 7, 8, 9 şi 12 justificate prin interacţia metal-ligand predominant ionică. Numărul de coordinare 6 este întâlnit în reţeaua clorurilor MCl_3 cu volum mic, situate spre sfârşitul seriei (Dy-Lu).

Predominant pentru metalele de tip d este numărul de coordinare 6 şi geometrie octaedrică însă la lantanide se constată în egală măsură geometria de prismă trigonală. Numerele de coordinare 10 şi 12 sunt caracteristice mai ales complecşilor în care ionul azotat funcţionează ca ligand bidentat; de exemplu $[Ce(NO_3)_5]^{2-}$ (nr. de coord. =10) şi $[Ce(NO_3)_6]^{3-}$ (nr. de coord. =12). Numărul de coordinare 9 se întâlneşte în $[Nb(H_2O)_9]^{3+}$, etc.

Dintre toate actinidele, cei mai mulţi complecşi se cunosc la toriu şi uraniu, ca de exemplu: $M_2^I[ThCl_6]$, $M_2^I[Th(NO_3)_6]$, $M_4^I[Th(SO_4)_4]$, $M_4^I[Th(CO_3)_4]$, $M_4^I[Th(CO_3)_6]$, $M_4^I[Th(C_2O_4)_4]$, $K[UF_5]$, $K[UF_6]$, $K[U_2F_9]$, $K[U_3F_{13}]$, $Ba[UF_6]$.

Cationul uranil $[O=U=O]^{2+}$, liniar stabilizat de legături covalente de tip л, formează numeroase combinaţii complexe printre care : $M_4^I[UO_2X_6]$, $Na[UO_2(NO_3)_3]$, $Na[UO_2(CH_3COO)_3]$, $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]\cdot 2\ H_2O$.

Grupa 4: Ti, Zr, Hf şi Rh

Atomii acestor elemente conţin câte patru electroni de valenţă.Ca în toate grupele metalelor tranziţionale, se observă tendinţa primului metal din grupă de a forma un număr mai mare de compuşi în stări de oxidare inferioare, în unele cazuri formând chiar ioni hidrataţi. Compuşi ai Ti^{2+} sunt foarte puţini. Nici în soluţii apoase nu se cunosc aceşti compuşi din cauza oxidării lor de către apă. Prezentăm mai jos stările de oxidare ale acestor elemente şi exemple de tipuri de compuşi:

Scanned with OKEN Scanner

Stare de oxidare	Compuşi
-1 şi 0	Compuşi organometalici
2+	M^{2+}, cationi instabili, $[TiCl_5]^{3-}$,$[TiCl_4]^{2-}$
3+	M^{3+}, instabil
4+	Cei mai stabili compuşi printre care şi combinaţii complexe: $[M(OH)_6]^{2-}$, $[TiCl_5]^{3-}$,$[TiF_6]^{2-}$, $[MF_7]^{3-}$

Soluţiile apoase care conţin ionul $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ se obţin uşor prin reducerea soluţiilor apoase de Ti^{4+} fie electrolitic fie cu zinc. Soluţiile obţinute, de culoare verde reduc oxigenul şi din această cauză este necesar să se lucreze în atmosferă de azot sau hidrogen. În toţi complecşii neutrii şi ionici Ti^{3+} este înconjurat octaedric. În soluţii acide specia importantă este $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ care prin hidroliză formează $[Ti(OH)(H_2O)_5]^{2+}$. În soluţiile foarte concentrate de HCl şi HBr există speciile $[TiX(H_2O)_5]^{2+}$, $[TiX_5(H_2O)]^{2-}$,$[TiX_6]^{3-}$.Prin cristalizare din soluţiile de HCl sau obţinut compuşi ca trans- $[TiCl_2(H_2O)_4]Cl\cdot 2H_2O$ şi cis-$TiCl_3\cdot 4H_2O$.

Se cunosc complecşi anionici printre care: $[TiF_6]^{2-}$, $[TiCl_6]^{2-}$, $[Ti_2F_9]^{-}$, $[Ti_2Cl_{10}]^{2-}$, $[Ti_2Cl_9]^{-}$. Speciile cationice sunt foarte rare, cum ar fi: $[TiCl_3(CH_3CN)_3]SbCl_6$.

Ionii Zr^{4+} şi Hf^{4+} sunt relativ mari , cu sarcini mari , având o tendinţă pronunţată de a hidroliza, de aceea nu se cunosc ioni +4 în soluţie.

Se cunosc compuşi care conţin ioni fluorocomplecşi de tip octaedric $[ZrF_6]^{2-}$, bipiramidă pentagonală $[ZrF_7]^{3-}$, antiprismă $[ZrF_8]^{4-}$, etc.

Alţi complecşi cunoscuţi sunt cei cu acetilacetona, $[Zr(acac)_4]^{2-}$,$[Hf(acac)_2X_2]$, $Hf(acac)_3X$. În cazul zirconiului se cunosc compuşi zirconorganici de tipul $(C_5H_5)_2ZrX_2$, $Zr(C_6H_5CH_2)_4$ şi $Zr(C_3H_4)_4$ iar pentru hafniu compuşii $(C_5H_5)_2HfX_2$, $(C_5H_5)Hf(acac)_3$.

Se cunosc şi complecşi neutrii printre care : $[Zr(acac)_4]$, $[Hf(acac)_2X_2]$, $[Hf(acac)_3X]$, $(C_2H_5)ZrX_2$, $(C_2H_5)HfX_2$, $(C_2H_5)Zr(acac)_3$. Printre combinaţiile

Scanned with OKEN Scanner

complexe binestudiate putem enumera: $(NH_4)_2[Zr(SO_4)_3]\cdot 3H_2O$, $M_4^I[Zr(SO_4)_4]\cdot nH_2O$, $[TiO(C_2O_4)_2]^{2-}$, $[M^{IV}(C_2O_4)_4]^{4-}$, $[Ti(acac)_3]$, $TiO(dicetone)_2$ Rh nu a mai fost introdus în tabel , fiind obţinut numai pe cale artificială. În tabelul 4.14. sunt date exemple de complecşi, în funcţi de stările de oxidare ale elementelor Ti, Zr, Hf.

Tabelul nr. 4.14. Exemple de complecşi, în funcţi de stările de oxidare ale elementelor Ti, Zr, Hf.

St. de ox.	Natura complexului	NC	Ti	Zr	Hf
III	Complex neutru	6	$Ti(acac)_3$		
	Complex anionic	6	$(NH_3)_3[TiF_6]$, $Cs_2[TiCl_5H_2O]$, $K[Tiox_2(H_2O)_2]$		
	Complex cationic	6	$[Ti(H_2O)_6]Cl_3$, $[Ti(H_2O)_5Cl]Cl_2$, $[Ti(NH_3)_6]Cl_3$		
IV	Complex anionic	4 6 7 8	Ba_2TiO_4, Sr_2TiO_4 $K_2[TiX_6]$, (X=F, Cl, Br) $K_2[TiO(SO_4)_2H_2O]$, $Cs_3[Ti_2Cl_9]$ $(NH_4)_3[TiF_7]$	$K_2[ZrF_6]$, $(pyrH)_2[ZrBr_6]$ $(NH_4)_3[ZrF_7]$ $Zn_2[ZrF_8]$, $K_4[Zrox_4]\cdot 4H_2O$	$(NH_4)_2[HfF_6]$ $(NH_4)_3[HfF_7]$
	Complex cationic	6	$[Ti(acac)_3][FeCl_4]$		
complex-π			$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti$, $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$	$(\pi\text{-}C_5H_5)_2ZrX_2$	$(\pi\text{-}_5H_5)_2Hf(acac)_2$

Scanned with OKEN Scanner

Grupa 5 : V, Nb, Ta

Aceste elemente au cinci electrini de valenţă conform structurii electrinice: V[Ar] $3d^3 4s^2$, Nb[Kr] $4d^4 5s^1$, Ta[Xe] $5d^3 6s^2$.

Stările de oxidare ale acestor elemente sunt variabile: -1, 0, +1, +2, +3, +4 şi +5. Stările de oxidare inferioare sunt stabilizate de liganzi ca CO şi în general acceptori π. Starea de oxidare +1 este stabilizată de liganzi cum sunt carbonilul şi dipiridilul. Starea de oxidare +2 nu este importantă, însă există în compuşi destul de stabili cum sunt sulfaţii dubli, care conţin ionul $[V(H_2O)_6]^{2+}$. Stare de oxidare +3 deasemenea există în alauni şi unii complecşi ca $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$.În stările de oxidare inferioare până la +3 inclusiv aceste elemente manifestă caracter reducător iar stabilitatea lor descreşte în grupă.

Datorită potenţialelor de ionizare care au valori foarte mari, pentru al 4-lea şi al 5-lea electron nu este posibiă formarea cationilor M^{+4} şi M^{+5}. În cazul vanadiului stările cele mai importante sunt +4 şi +5 spre deosebire de niobiu şi tantal pentru care starea de oxidare cea mai stabilă este +5.

Toate elementele acestei grupe au tendinţa de a forma combinaţii complexe în diferite stări de oxidare, în special la cele inferioare. La starea de oxidare superioare formează anioni stabili a căror stabilitate creşte în grupă. Compuşii respectivi există într-o mare varietate deoarece pot forma molecule simple, condensate (izopolicombinaţii) şi complecşi în special heteropolicombinaţii.Toate elementele acestei grupe au tendinţa de a forma combinaţii complexe în diferite stări de oxidare. V^{2+} formează complecşi neutrii cu acetilacetona . Ei sunt cristalini de culoare albastră şi sunt agenţi puternic reducători. Complexul cationic $[V(H_2O)_6]^{2+}$ se obţine prin reducerea electrolitică sau cu zinc a soluţiilor acide de V^{5+}, V^{4+} sau V^{3+}. Soluţiile conţin ionul V^{2+} hidratat şi au o culoare violetă, fiind puternic reducătoare. În soluţie apoasă $[V(H_2O)_6]^{2+}$ este cinetic inert din cauza configuraţiei d^3, iar reacţiile de substituţie au loc relativ încet.

V^{2+} formează complecşi anionici ca de exemplu $K_4[V(CN)_6]\cdot 3H_2O$ care este sub formă de cristale de culoare galben brună.

Scanned with OKEN Scanner

V^{3+} formează complecşi neutri cum ar fi cu β-dicetone, complecşi anionici ca de exemplu: $K_3[VF_6]$, $M[VF_5(H_2O)]\cdot 6H_2O$ unde M este Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} şi Cd^{2+} sau $M[VF_4(H_2O)]\cdot 2H_2O$ în care M este K^+, Rb^+, Cs^+ sau NH_4^+. Alt tip de complecşi conţin anionul $[V(CN)_6]^{3-}$. Complecşii cationici sunt realizaţi de vanadiu(III) cu moleculele care conţin atomi donori oxigenul sau azotul. Astfel la dizolvarea clorurii, azotatului sau sulfatului de vanadiu(III) în soluţie se formează ionul albastru $[V(H_2O)_6]^{3+}$. Acest ion hidrolizează formând VO^+ şi $[V(OH)]^{2+}$. În amoniac lichid, clorura şi bromura de vanadiu formează: $[V(NH_3)_6]Cl_3$ respectiv $[V(NH_3)_6Br_3$.

La aceste elemente se obţin mai uşor compuşi organometalici cu legături π decât cei cu legături σ. Se obţin compuşi $(\pi\text{-}C_5H_5)VCl_2$ plecând de la VCl_4 şi NaC_5H_5 sau $(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$ cu structură sandwich pornind de la VCl_5 şi NaC_5H_5. Dacă se reduce $(\pi\text{-}C_5H_5)_2VCl$ care reacţionează cu Zn se obţine $(\pi\text{-}C_5H_5)_2VCl$ care reacţionează cu Li C_5H_5 şi formează $(\pi\text{-}C_5H_5)VC_5H_5$.

În conformitate cu teoria dezvoltată de B.V.Nekrasov, V^{+5}, Nb^{+5}, Ta^{+5} sunt analogii fosforului, ceea ce determină o asemănare foarte mare în tipurile de combinaţii complexe pe care le formează. În alte stări de valenţă nu mai este valabilă analogia nu se mai păstrează.

Astfel, pentru V^{+5}, Nb^{+5}, Ta^{+5}, le sunt caracteristici derivaţii coordinativi cu oxigen şi fluor, precum şi formele intermediare (oxifluoruri). Exemplu: $M[VF_6]$, $M_2[VOF_5]$, $M_3[VO_2F_4]$. Nb^{+5} şi Ta^{+5} formează fluoruri complexe cu NC= 7, şi anume $K_2[NbF_7]$ şi $K_2[TaF_7]$. Tot la Nb şi Ta se cunosc şi numeroase oxifluoruri. Ca şi în cazul celorlalţi atomi centrali cu valenţă mare complecşii oxigenaţi cei mai caracteristici sunt acizii oxigenaţi. Deasemenea, mai este caracteristică formarea de izopoliacizi atât la V^{+5}, cât şi la Nb^{+5} şi Ta^{+5}.

Deoarece V^{+5}, este un oxidant puternic, el nu formează complecşi cu liganzi care sunt puternici reducători $C_2O_4^{-2}$, I^-, Br^-.Acestă constatare se explică într-o anumită măsură de ce cloro-compleşii de V^{+5}sunt puţin stabili.

Scanned with OKEN Scanner

Adesea complecşii de V^{+4} sunt derivaţi ai ionului vanadil VO^{+2}, sau a ionului divanadil $V_2O_2^{+4}$. În acest sens, au fost obţinute combinaţii de tipul: $M_2[V_2O_2(C_2O_4)_3]$, $M_2[V_2O_2(SO_4)_3]$, $M_2[VO(SO_4)_2]$, $M_2[VO(SCN)_4]$,etc.
Compuşii de vanadiu(III) seamănă, într-o oarecare măsură cu cei ai fierului (III). Astfel $V_2(SO_4)_3$ formează cu sulfaţii metalelor alcaline combinaţii de tipul alaunilor. VSO_4 formează sulfaţi dubli de tipul sării Mohr.

Pentafluorurile de Nb şi Ta se obţin prin fluorurarea directă a acestor metale sau a pentaclorurilor. Ambele sunt solide , albe volatile care au o structură tetrameră (fig. 4.18)

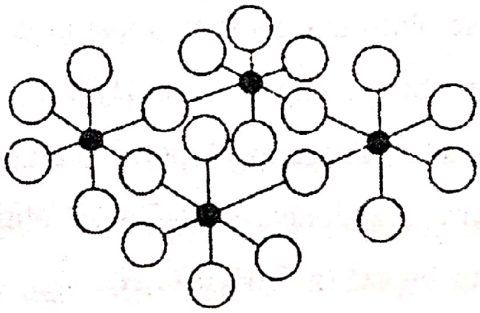


Fig.4.18.Structurile tetramere ale NbF_5 şi TaF_5

Pentaclorurile sunt compuşi care se obţin prin încălzirea metalului în clor , prin încălzirea pentaoxizilor în vapori de CCl_4 la 220^0C, sau prin încălzirea pentaoxizilor cu clorură de sulf . Aceste halogenuri hidrolizează cu formarea pentaoxizilor. Clorurile sunt monomeri în vapori la temperatura de 300^0C si sub formă de dimeri în stare solidă , aşa cum se poate vede şi in figura 4.19.

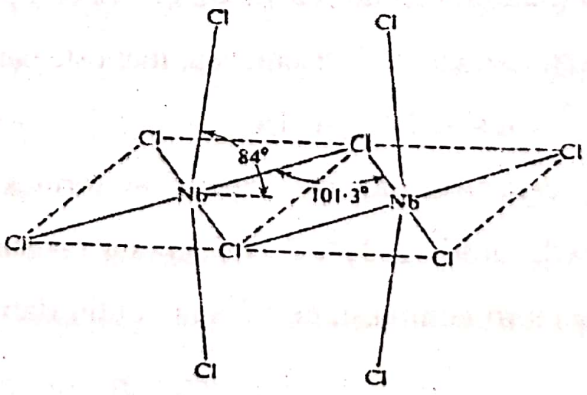


Fig.4.19.Structura dinucleara a $NbCl_5$ solid

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece toate pentahalogenurile funcţionează ca acizi Lewis se cunosc complecşi cu ioni halogenură de forma $[MX_6]^-$ sau cu baze Lewis neutre care conţin atomi donori N, O, P, de forma MX_5L. (unde M= Nb sau Ta)

Cu aminele simple metalele (Nb şi Ta) pentavalente formează foarte puţini complecşi.

Cele două elemente tranziţionale au o tendinţă pronunţată de a forma clusteri în stările joase de oxidare. Cei mai cunoscuţi se obţin prin reducerea pentahalogenurilor cu metalul singur sau în prezenţa clorurii de sodiu. Unitatea structurală de bază este $[M_6X_{12}]^{n+}$ prezentat in figura 4.20(unde M= Nb sau Ta).

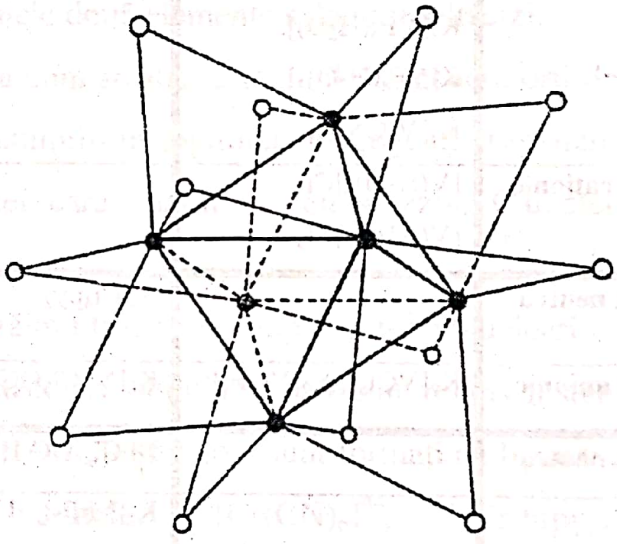


Fig.4.20. Structura untăţii $[M_6X_{12}]^{n+}$

Reacţia de obţinere a complexului cluster este

$$14NbCl_5 + 16Nb + 20NaCl \xrightarrow{12h,850^0C} 5\ Na_4Nb_6Cl_{18}$$

Tantalul formează cloruri polimere de tipul: $Ta_6Cl_{14}\cdot 7\ H_2O$, $Ta_6Br_{14}\cdot 7\ H_2O$. Din cei 14 atomi de halogen existenţi în molecula acestor săruri, numai doi se comportă ca ioni liberi şi iau parte la reacţii de dublu schimb.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul nr. 4.14. Exemple de complecşi, în funcţi de stările de oxidare ale elementelor V, Nb, Ta

St. de ox.	Natura complexului	V	Nb	Ta
II	Complex neutru	$V(acac)_3$		
	Complex anionic	$K_4[V(CN)_6]\cdot 3H_2O$		
	Complex cationic	$[V(H_2O)_6]SO_4\cdot H_2O$		
III	Complex neutru	$V(acac)_3, V(H_2O)_3F_3$		
	Complex anionic	$K_3[VF_6]$, $K_2[VF_5(H_2O)]$, $K[VF_4(H_2O)_2]$, $K_3[V(CN)_6]$,		
	Complex cationic	$[V(H_2O)_6]Cl_3$, $[V(NH_3)_6]Cl_3$		
IV	Complex neutru		$NbCl_4py_2$	
	Complex anionic	$K_2[VCl_6]$, $K_2[VOF_4]$	$K_2[NbCl_5OC_2H_5]$	
V	Complex neutru		$NbCl_2(OC_2H_5)_2acac$	$TaCl_2(OC_2H_5)_2acac$
	Complex anionic	$K[VF_6]$, $K[VOF_4]$, $K_3[VO(C_2O_4)_3]$, $[pyH]_4[VOCl_6]$	$K_2[NbF_7]$, $[BrF_2][NbOF_5]$, $K[NbOCl_4]$, $K_3[NbOF_6]$ $K_4[NbOF_7]$, $K_8[Nb_6O_{19}]$	$Na_3[TaF_8]$, $K_2[TaF_7]$, $K[TaF_6]$, $K_8[Ta_6O_{19}]$
	Complex cationic			$[Ta(C_7H_5O_2)_4]Cl$
complex-π		$(\pi\text{-}C_5H_5)_2V$	$(\pi\text{-}C_5H_5)(CO)_4Nb$	$(\pi\text{-}C_5H_5)(CO)_4Ta$

Grupa 6: Cr, Mo, W

Caracteristic pentru elementele acestei grupe este formarea unei mari diversităţi de complecşi în toate treptele de oxidare: -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6 ca de exemplu: (-2): $[Cr(CO)_5]^{2-}$, $[Mo(CO)_5]^{2-}$, (-1): $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$, (0): $[Cr(C_6H_6)_2]$,

Scanned with OKEN Scanner

$Mo(CO)_3py$, $[W(CO)_6]$, (+1): $[Cr(dipy)_3]^+$, $[Mo(C_6H_6)_2]^{2+}$, (+2): $[Mo_6Cl_{12}]$, $[W_6Cl_8]^{4+}$, (+3): $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$,$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $M_3^I[CrX_6]$,X= F^-, Cl^-, CN^-, $[Mo(CN)_6]^{3-}$, $M_3^I[MoX_6]$, X= F^-, Cl^-, CN^-, $M_3^I[WX_6]$,X= F^-, Cl^-, CN^-, (+4): $M^I[CrF_5]$, $M_2^{II}[CrF_6]$, (+5): $[Mo(CN)_8]^{3-}$, $[WF_6]^-$, (+6): $K_2[MoF_8]$, $K_2[WF_8]$

Stabilitatea strilor de oxidare inferioare scade odată cu creşterea masei atomice. Cei mai stabili compuşi ai cromului corespund stărilor de oxidare +3 şi +6. Starea cea mai stabilă de oxidare a Mo şi W este +6. Wolframul şi molibdenul au tendinţa de a forma combinaţii complexe cu liganzi anorganici şi organici care conţin O, S sau As.

În starea de oxidare +6, Cr, Mo, W, au tendinţă caracteristică de a forma izopoliacizi, iar ultimele două elemente şi heteropoliacizi.

Cromul, după cum se ştie, este unul din generatorii de complecşi "clasici". derivaţii săi au fost amintiţi în capitolele precedente. Liganzii cei mai caracteristici pentru Cr^{+3}, sunt cei care conţin oxigen şi azot. Caracteristici sunt şi acido-complecşii săi.

Cromul (II) formează trei tipuri de complecşi mononucleari

1) complecşi octaedrici- spin înalt, care sunt relativ instabili faţă de apă
2) complecşi octaedrici- spin jos- sunt formaţi de liganzi care creează un câmp puternic. Exemple: $[Cr(CN)_6]^{4-}$, $[Cr(bipy)_3]^{2+}$, $[Cr(phen)_3]^{4-}$, $[Cr(phen)_2(NCS)_2]$
3) complecşi tetraedrici care sunt numeroşi şi stabili . Exemplu: $Cr(acac)_2$, complecşi cu baze Schiff.

Complecşi binucleari ai cromului (II)

În 1844 s-a descoperit primul compus de acest fel acetatul hidratat $Cr_2(O_2CCH_3)_4(H_2O)_2$ care este de culoare roşie şi prezintă diamagnetism. Acest compus a fost considerat o anomalie, deoarece toti compuşii Cr(II) mononucleari sunt albaştrii sau violeţi.

Formula generală a acestor compuşi este $Cr_2(O_2CR)_4L_2$, în care atomii de crom sunt uniţi printr-o legătură quadruplă, iar tăria legăturii depinde de bazicitatea grupărilor $RCOO^-$.

Scanned with OKEN Scanner

În literatură se cunosc o mulțime de complecși ai Cr(III) care cu puține excepții sunt hexacoordinați. Caracteristica lor principală este inerția cinetică.

În afară de ionul $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, prezent în soluțiile multor săruri, cei mai mulți complecși derivă de la amoniac și amine. Acești ioni conțin numai amoniac $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, amoniac și apă de tipul $[Cr(NH_3)_{6-n}(H_2O)_n]^{3+}$ (unde n= 0- 4 și 6), amoniac și radical acid de tipul $[Cr(NH_3)_{6-n}\ R_n]^{(3-n)+}$ (unde n= 0- 4 și 6) și apă , amoniac și radical acid de tipul $[Cr(NH_3)_{6-n-m}(H_2O)_n\ R_m]^{(3-n)+}$ (unde n= 0- 4 și 6), în locul amoniacului monodentat poate fi o amină polidentată cum ar fi etilendiamina, iar R reprezintă un ligand acido cum ar fi ionii halogenură, nitro sau sulfat. Acești complecși prezintă exemple de toate tipurile de izomerism posibile în complecșii octaedrici.

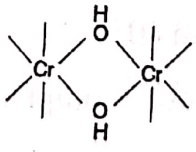
Obținerea poliaminelor complexe este de multe ori dificilă deoarece in soluții neutre sau bazice se formează complecși polinucleari cu punți hidroxo sau oxo. De exemplu:

$$[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]^{5+} \xleftrightarrow{OH^-} [(NH_3)_5CrOCr(NH_3)_5]^{4+} + H^+$$

$$\downarrow H_2O,\ o\ zi,\ t = 100^0C$$

$$[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_4(H_2O)]^{5+} \leftarrow [(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_4(OH)]^{4+} + H^+$$

Complecșii cu punte oxo au un grup liniar Cr-O-Cr în care se realizează legături πdp. Chiar în complexul "rodo-acid " , $[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]^{5+}$ puntea este aproape liniară (unghiul Cr - O – Cr este de 166 ^{0}) realizânddu-se și o considerabilă cuplare magnetică. Se cunoaște un mare număr de complecși de tipul:



unde apare o repulsie între atomii de crom (III) (distanțele fiind mai mari decât 3,0 Å) și o interacție magnetică slabă dar importantă, care le permite să aibe interacțiuni antiferomagnetice.

Cr(III) formează complecși anionici de tipul $[CrX_6]^{3-}$, unde X poate fi : F^-, Cl^-, NCS^-, sau CN^- după cum pot conține și liganzi neutri, care reduc din sarcina lor negativă, de exemplu în locul ionului $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$ de tipul Reinecke. Se

Scanned with OKEN Scanner

cunosc complecşi cu anioni polidentaţi de exemplu $[CrOX_3]^{3-}$. Dupa cum este şi de aşteptat Cr(III) formează complecşi cu β-dicetonele şi liganzi asemănători, de exemplu $Cr(acac)_3$ şi $Cr(OCOCF_3)_3$.

Complecşii care conţin halogen

Wolframul(V) formeaza speciile octaedrice, WX_6, (X= F, Cl, Br) precum si WF_8^{3-}; analogi ai molibdenului (V) sunt numai fluorocomplecşii MoF_8^-, dar aceştia sunt puţin importanţi.

În starea de oxidare III, molibdenul spre deosebire de wolfram formează ionii MoX_6^{3-}. Totuşi se cunosc speciile bioctaedrice : $W_2Cl_9^{3-}$ şi $W_2Br_9^{3-}$ în care este prezentă legătura triplă W≡ W. În cazul molibdenului specia analogă $Mo_2X_9^{3-}$, care s-a obşinut are distanţa Mo- Mo relativ mare şi este paramagnetică.

Complecşi cu liganzi micşti

In cazul molibdenului şi wolframului se cunosc complecşi cu liganzi micşti de tipul $[MX_nL_{6-n}]$.

Pentahalogenurile formează aducţi de dorma MX_5L cu liganzi ce conţin atomi donori. Cu aminele sau RCN ele reacţionează obţinându-se complecşi ai metalului in starea de oxidare IV:

De la aceşti complecşi de tipul MX_4L_2 se pot obţine alţi complecşi prin reacţii de deplasare , în unele cazuri schimbându-se chiar numărul de coordinare $MoCl_4(PMe_2Ph)_3$. Pentaclorurile reacţionează cu ROH şi RO^-, formând complecşi alcoxo. Wolframul formează molecule diamagnetice $W_2Cl_2(OR)_8$ şi $W_2Cl_4(OR)_6$ precum şi ionii : $[W(OR)Cl_5]^-$, $[W(OR)_2Cl_4]^-$, care conţin atomii de metal coordinaţi octaedric, unde sunt prezenţi punţi de halogen şi legături W-W. pentacorurile de molibden reacţionează cu fenolii formând compuşi de forma $[MoCl_2(OAr)_3]_3$. Pentru molibden (III) se cunosc complecşii $MoCl_3L_3$, unde L=THF sau RCN şi $MoI_3(THF)_3$.Aceste molecule pot suferii reacţii de deplasare a ligandului cu fosfinele.

Scanned with OKEN Scanner

Complecşii aqua şi oxo

Ionii aqua, care conţin ioni de metal şi apă se cunosc numai in cazul molibdenului în stare de oxidare II şi III , nu şi pentru wolfram.

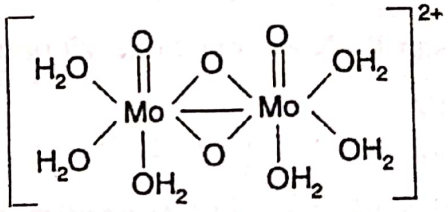
Pentru Mo^{II} ionul aqua este $Mo_2^{4+}(aq)$ care se formează când o soluţie de $K_4[Mo_2(SO_4)_4]$ se tratează cu $Ba(CF_3SO_3)_2$ în soluţie de CF_3SO_3H diluată.

Ionul galben de $Mo(H_2O)_6^{3+}$ se obţine prin dizolvarea unei sări de $[MoCl_6]^{3-}$ sau $[MoCl_5(H_2O)]^{2-}$ în soluţie apoasă de CF_3SO_3H.

Ionii aqua pentru starile de oxidare IV şi V sunt specii oxo di sau tri nucleare, ca de altfel şi speciile $[(H_2O)_4Mo(OH)_2Mo(H_2O)_4]^{4+}$ sau $[(H_2O)_5MoOMo(H_2O)_5]^{4+}$ realizate cu Mo^{III}.

Pentru molibden (IV) s-a pus în evidenţă ionul $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$, de la care au derivat complecşi ai ionului $Mo_3O_4^{4+}$. Un ion similar prezintă şi wolframul, $W_3O_4^{4+}(aq)$.

Ionul aqua al molibdenului (V), MoO_4^{2+} este diamagnetic şi are probabil structura :



în care există o singură legătură Mo-Mo.

Acesta este baza obţinerii multor complecşi ai Mo(V). În cazul wolframului se cunoaşte un ion cu aceeaşi structură $W_2O_4^{2+}(aq)$.

Complecşii cu CO şi NO

Metalcarbonilii de molibden şi wolfram se obţin cantitativ prin reacţia:

$$M(CH_3)_6 + 9CO \rightarrow M(CO)_6 + 3\ (CH_3)_2CO$$

Hexacarbonilii reprezintă sursa pentru obţinerea multor complecşi cu liganzi micşti. Astfel $[Mo(CO)_4diars]$ reacţionează cu halogenii şi formează complecşi ai Mo(II) respectiv $[Mo(CO)_4X_2]_2$ sau în prezenţa altor liganzi , L, $Mo(CO)_3X_2L_2$ sau complecşi ai Mo(III), de forma $[Mo\ X_3\ (CO)_3PR_3]$.

Complecşii $[Mo(CO)X_2]_2$ ca şi analogii lor cu wolframul sunt dimerizaţi prin punţi de halogen. Aceştia sunt utilizaţi pentru sinteza altor complecşi:

Scanned with OKEN Scanner

$$[WBr_2(CO)_4]_2 \xrightarrow{PPh_3} WBr_2(CO)_3(PPh_3)_2$$

Clorurile de nitrozil sunt substanţe solide $M(NO)_2Cl_2$ sunt substanţe solide polimere care pot reacţiona cu bazele Lewis formând aducţi de forma $M(NO)_2Cl_2L_2$, de tip cis-L_2 cu liganzi mici (de exemplu R_3P).

Reacţia Mo_2Cl_{10} cu NO, urmată de adiţia unor liganzi, conduce la formarea complecşilor mononitrozil de forma $[MoCl_4(NO)L]^-$, $MoCl_3(NO)L_2$, $[MoCl_3(NO)L_2]^-$, $MoCl(NO)L_4$.

Cianocomplecşii

Ionii octaciano $[M(CN)_8]^{3-}$ şi $[M(CN)_8]^{4-}$, M= Mo sau W) sunt cei mai studiaţi ioni complecşi ciano, deoarece structura lor variază, în funcşie de inconjurare.

Ionii $[M(CN)_8]^{4-}$ în soluţie apoasă sunt transformaţi fotochimic, în specii izolabile , complecşi trans- dioxo $[MO_2(CN)_4]^{4-}$.

Pentru Mo(III) se cunoaşte complexul $K_4Mo(CN)_7 \cdot 2H_2O$, care se oxidează repede şi trece în $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$.

Molibdenul (III) şi (IV) formează tiocianatocomplecşi de tipul $[Mo(NCS)_6]^{3-}$ sau $[Mo(NCS)_6]^{2-}$, iar molibdenul (V) formează complecşi de tip oxo:$[MoO(NCS)_5]^{2-}$. În toţi complecşii legătura ligandului cu metalul se face prin atomul de azot.

Complecşii de Mo^{+3}, se aseamănă cu cei ai Cr^{+3}, dar sunt mai puţin stabili în soluţie apoasă, ceea ce îngreunează, în mare măsură, studiul lor detailat. Dintre derivaţii Mo^{+4}, sunt reprezentative octacianurile de tipul $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$. Se mai cunosc, deasemenea, salicilaţi, oxalaţi şi tiocianaţi complecşi: $M_2[MoO_2(SCN)_3]$, $M_4[Mo_2O_3(SCN)_8]$, $M_2[MoO(SCN)_5]$, oxiclorurile şi oxibromurile complexe de tipul $M_2[MoOHal_5]$, $M[MoOHal_4H_2O]$, etc.

Cloro-complecşii de W^{2+} sunt de tipul $M[W_3Cl_7H_2O] \cdot nH_2O$, şi pot fi consideraţi ca produşi de substituţie, obţinuţi din $M_2[W_3Cl_8]$, prin înlocuirea unui atom de clor cu o moleculă de apă. Aceste combinaţii polinucleare, derivate de la WCl_2 polimerizată, sunt considerate ca fiind posibil, analoge cu derivaţii respectivi

Scanned with OKEN Scanner

ai Mo^{+2}. Se cunosc, deasemenea, compuşi de tipul $M_3[W_3Cl_9]$ şi produşi analogi în care clorul este substituit parţial cu bromul.

Cloro-complecşii de W^{+3} sunt de tipul$M_3[W_2Cl_9]$.Aceasta este tot o combinaţie polinucleară, derivată de la forma dimeră a WCl_3. Se cunoaşte şi bromo-compusul cu compoziţia $K_3[W_2Br_9]$.

Octacianurile şi câţiva acidocomplecşi provin de la W^{+4} şi W^{+5}.

Hexacarbonilii $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$ sunt substanţe volatile şi sunt reprezentanţii unei clase foarte importante, alături de $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$, $Os(CO)_5$, precum şi carbonilii polimeri de tipul $[Co(CO)_4]_2$, $[Rh(CO)_4]_2$,$[Ir(CO)_4]_2$, $Fe_2(CO)_9$, etc.

Utilizând teoria lui Sidgwick, se admite că fiecare moleculă de CO, care se adiţionează, furnizează metalului doi electroni exteriori. Adesea, la atomul metalic se adiţionează, atâtea molecule de oxid de carbon, încât numărul de ordine al atomului central devine egal cu numărul de ordine al gazului inert, care urmează după el. Aceasta se observă la hexacarbonilii de Cr, Mo şi W. În tabelul 4.16 sunt date exemple de complecşi, în funcţie de stările de oxidare ale Cr, Mo, W

Tabelul nr. 4.15. Exemple de complecşi, în funcţie de stările de oxidare ale Cr, Mo, W

St. de ox.	Tipul Compl.	Cr	Mo	W
1	2	3	4	5
II	Complex neutru	$CrCl_2(N_2H_4)_2$	$[Mo_6Cl_8(H_2O)_2(OH)_4]\cdot 12H_2O$ $[Mo_6Cl_8(H_2O)_2Cl_4]\cdot 12H_2O$ (la fel cu Br şi I)	
	Complex anionic	$K_4[Cr(CN)_6]$		

Scanned with OKEN Scanner

1	2	3	4	5
	Complex cationic	$[Cr(dipy)_3][ClO_4]$		
III	**Complex neutru**	$[Cr(acac)_3]$, $[Cr_2(C_2O_4)_3]$ $[Cr(SCN)_3(H_2O)_3]$	$[Mo(acac)_3]$, $[MoCl_3(H_2O)_3]$ $[MoOCl(H_2O)_3]\cdot H_2O$	
	Complex anionic	$K_3[Cr(CN)_6]$, $K_2[Cr(SCN)_5(H_2O)]$ $K_3[Cr_2Cl_9]$	$K_4Mo(CN)_7]\cdot 2H_2O$ $K_3[MoCl_6]$	$K_3[W_2Cl_9]$
	Complex cationic	$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, $[Cr(en)_2Cl_2]Cl$	$[Mo(phen)_3]Cl_3$	
IV	**Complex anionic**		$K_4[Mo(CN)_8]\cdot 2H_2O$ $K_3[Mo(OH)_3(CN)_4H_2O]$ $K_2[MoF_6]$	$K_4[W(CN)_8]$ $K_2[W(OH)Cl_5]$
V	**Complex anionic**	$K[CrOF_4]$, $Ag[CrOF_4]$, $pyrH[CrOCl_4]$ $K_2[CrOCl_5]$	$K_2[MoOCl_5]$	$K[WF_6]$, $K_2[WOBr_5]$, $K_2[WOCl_5]$, $pyrH[WOBr_4]$ $K[WOCl_4]$, $K_3[W(CN)_8]$
VI	**Complex anionic**	$K[CrO_3Cl]$, $K[CrO_3F]$,	$K_3[MoO_3F_3]$	
Comp. carbonilici		$Cr(CO)_6$	$Mo(CO)_6$	$W(CO)_6$
π-Complecşi		$(\pi\text{-}C_2H_5)_2Cr$	$(\pi\text{-}C_2H_5)_2CMo$	$(\pi\text{-}C_2H_5)_2W$

Grupa 7 :Mn, Tc şi Re

Structura electronică exterioară a elementelor acestei grupe este $(n-1)d^5ns^2$. Elementele din grupa a VII-a pot forma compuşi în stările de oxidare –1, 0, +1, +2, +4, +5, +6, +7. Manganul formează compuşii cei mai stabili în starea de oxidare +2, iar technetiul şi reniul în stările de oxidare +4 şi +7. La mangan se cunosc compuşi stabili şi în stările de oxidare +3, +4, +6 şi +7. Stările de oxidare –1, 0 şi +1 foarte puţin stabile se întâlnesc în special în carbonili şi derivaţi ai carbonililor acestor elemente ca de exemplu: $H[Mn(CO)_5]^-$, $H_2[Mn_2(CO)_9]^{2-}$, $H[Tc(CO)_5]^-$, $H[Re(CO)_5]^-$, $H[Re(CO)_{12}]^{2-}$, $[Mn_2(CO)_{10}]$, $[Tc_2(CO)_{10}]$, $[Re_2(CO)_{10}]$, $[(\pi\text{-}C_2H_4Mn(CO)_5]X$, $[(CO)_5Mn(C_2H_5)]$, $Mn(CO)_5X$, $Tc(CO)_5X$, $Re(CO)_5X$, $K_5[Mn(CN)_6]$, $K_5[Re(CN)_6]$.

Scanned with OKEN Scanner

Cele mai multe combinaţii complexe provin de la manganul în starea de oxidare +2. Dintre acestea prezentăm câteva exemple: $[Mn(OH)_4]^{2-}$,$[Mn(OH)_6]^{4-}$ $[MnX_3]^-$, $[MnX_4]^{2-}$, $[MnX_6]^{4-}$, $[Mn(SCN)_6]^{4-}$, $[Mn(CN)_3]^-$, $[Mn(CN)_6]^{4-}$, $[Mn(C_2O_4)_3]^{4-}$, $[Mn(C_2O_4)_6]^{10-}$, $[Mn(acac)_2]$.

Techneţiu şi reniul în starea de oxidare +1, formează un număr mult mai redus de combinaţii complexe din care exemplificăm doar câteva: $H_2[ReCl_4]$, $H_2[Re(OH)_3Cl]$. În stările de oxidare +3, +4, +5, +6 şi +7 se cunosc mai puţini compuşi coordinativi ai acestor elemente printre care: $Mn(acac)_3$, $H[Mn(SO_4)_2]$, $[Mn(OH)_6]^{3-}$, $[Mn(OH)_7]^{4-}$, $[MnF_4]^-$, $[MnF_5]^{2-}$, $[MnF_6]^{3-}$, $[MnCl_5]^{2-}$, $[MnCl_6]^{3-}$, $[Mn(HPO_4)_2]^-$, $[Mn(CN)_6]^{3-}$, $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Mn(CH_2(COO)_2)_3]^{3-}$, $[MnF_5]^-$,$[MnF_6]^{2-}$, $[Mn(CN)_6]^{2-}$, $[Mn(CN)_8]^{4-}$, $[MnCl_6]^{2-}$, $[MnF_6]^-$, $K_2[TcCl_6]$, $K_2[ReCl_6]$, $K_2[ReI_6]$. Menţionăm că Mn^{3+} este instabil, are caracter oxidant şi are tendinţă pronunţată de a forma combinaţii complexe.

Reniul si tecneţiul formează complecşi cu liganzi care conţin azot. Cele mai importante combinaţii complexe conţin legaturi Re= N, Re≡ N şi Tc ≡ N, dar se cunosc şi compuşi $Re(N_2)$, Re(NO) , Tc(NO). Aceste metale formează în afară de carbonilii binari $M_2(CO)_{10}$ şi câţiva carbonili clusteri, specii de carbonili cu liganzi micşti $M(CO)_xX_yL_z$.

Reniul formează complecşi alchili sau arili legaţi σ , în toate stările de oxidare de la +1 la +7.

Pentru reniu se cunosc complecşi cu legături M- H:

- polihidruri cu trei până la opt atomi de hidrogen, cum ar fi $ReH_5(PPh_3)_5$ şi $ReH_7(PPh_3)_2$;
- hidruri carbonili care pot fi monomeri ca $HRe(CO)_5$ sau clusteri ca $ReH_3(CO)_{12}$ sau $[Re_3H_2(CO)_{12}]$
- hidruri dimere $Re_2H_8(PR_3)_4$ care au patru atomi de hiddrogen în punte
- hidruri (μ - $C_5H_5)_2ReH$
- complecşi cu alchene ca : Re(μ - $C_5H_5)H_3$ $(PR_3)_2$
- anioni unici: MH_9^{2-}

Scanned with OKEN Scanner

Techneţiul şi reniul formează compuşi cu număr de coordinare maxim 7. Astfel se cunosc complecşi izomorfi $K_4[M(CN)_7]$ care conţin anioni bipiramide pentagonale.

Metalele platinice formează combinaţii în stări de oxidare de la +2 la +8 atât compuşi binari cât şi coordinativi.

Câteva exemple de complecşi ai reniului sunt redate mai jos:

$M^I[Re_3Cl_{10}]$, $M^I_2[Re_3Cl_{11}]$, $M^I_3[Re_3Cl_{12}]$, $M^I_2[Re_2Cl_8]$, $[Re^{II}(CN)_4Re^{IV}(CN)_4]^{2-}$, $M^I[Re(CN)_4]$, $K_3[Re(CN)_6]$, $K_3[Re(OH)_3(CN)_3]$, $(\pi\text{-}C_2H_5)_2ReH$, $[ReX_6]^{2-}$, $[Re(OH)X_5]^{2-}$, $[Re(OH)_nX_{6-n}]^{2-}$, $[ReF_6]^-$, $[Re(CN)_8]^{3-}$, $[ReO(OH)Py_2]^{2+}$, $M^I[ReOCl_4]$, $M^I[Re(CN)_8]$, $Re_2Cl_8^{2-}$, $Re_2Br_8^{2-}$, $Re_2I_8^{2-}$, $Re_2(CNS)_8^{2-}$, $Re_2(C_2H_5COO)_4Cl_2$, $Re_2(CH_3COO)_4Cl_2$

Tabelul nr. 4.16. Exemple de complecşi, în funcţi de stările de oxidare ale Mn

St. de ox.	Tipul complexului	Mn
I	Complex anionic	$Na_5[Mn(CN)_6]$ $K_5[Mn(CN)_6]$
II	Complex neutru	$Mn(acac)_2$ $Mn(acac)_2{\cdot}2H_2O$ $Mn(acac)_2{\cdot}2NH_3$
	Complex anionic	$Na_2[Mn(OH)_4]$ $(NH_4)_2[MnF_4]$ $Ba_2[Mn(OH)_6]$ $K_4[Mn(CN)_6]$
III	Complex neutru	$Mn(acac)_3$
	Complex anionic	$H[Mn(SO_4)_2]$,$[Mn(OH)_7]^{4-}$ $K[Mn(OH)_4]$, $[MnF_4]^-$
IV	Complex anionic	$K_2[MnCl_6]$

Grupa 8: Fe, Ru, Os

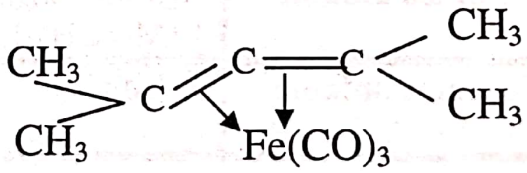
Deşi în această grupă sunt încadrate elementele Fe, Ru şi Os, proprietăţile acestora diferă, relativ, mult între ele. Diferenţele încep cu structura electronică exterioară: $(n\text{-}1)d^6ns^2$, pentru Fe şi Os şi $4s^75s^1$ pentru Ru. Stările de oxidare şi stabilitatea scot în evidenţă mari deosebiri la aceste elemente. Se cunoaşte un

Scanned with OKEN Scanner

număr redus de combinaţii ale fierului în starea de oxidare –1, 0, +1, +4, +5, +6 şi un număr foarte mare în care acesta are starea de oxidare +2 şi +3. Ruteniu are stări de oxidare: 0, +2, +3, +4, +5, +6, +7 şi +8 din care cele mai stabile sunt: +4, +6 şi +7. Dintre stările de oxidare ale osmiului 0, +2, +3, +4, +5, +6 şi +8 cele mai stabile sunt +4 şi +6.

Dintre aceste trei elemente cele mai multe combinaţii complexe se cunosc pentru fier în stările de oxidare +2 şi +3, deşi acesta mai formează combinaţii complexe şi în stările de oxidare –1 şi 0.

Stările inferioare de oxidare ale acestor elemente se întâlnesc în compuşii metalorganici şi derivaţii lor. Prezentăm doar câteva exemple de asemenea compuşi: $H_2[Fe(CO)_4]$, $H_2[Fe_2(CO)_8]$, $H_3[Fe_3(CO)_{11}]$, $H_2[Fe_4(CO)_{13}]$, $H_2[Ru(CO)_4]$, $H_2[Ru_3(CO)_{10}]$, $H_4[Ru_4(CO)_{12}]$, $H_2[Ru_4(CO)_{13}]$, $H_2[Ru_6(CO)_{18}]$, $H_2[Os(CO)_4]$, $H_2[Os_2(CO)_8]$, $H_2[Os_3(CO)_{10}]$, $H_2[Os_4(CO)_{13}]$, $H_4[Os_4(CO)_{12}]$. Toţi aceşti compuşi sunt acizi foarte slabi provenind de la carbonilii acestor elemente. Stabilitatea acestor compuşi este relativ redusă. Aceste elemente au starea de oxidare 0 în metalcarbonili: $[M(CO)_5]$, $M_2(CO)_9$, $M_3(CO)_{12}$. Fierul formează complecşi cu diolefinele cu duble legături conjugate şi cu ciclopentadienele, ciclopentadinone, fulvene şi cu heterocicluri derivate de la ciclopentadienă. Legăturile de coordinaţie se realizează prin patru electroni л.



Cei mai importanţi complecşi de acest tip sunt cei care au ca ligand ciclopentadiena. Bis(ciclopentadienil)fierul, cunoscut sub numele de ferocen, $Fe(\pi\text{-}C_5H_5)_2$ a fost descoperit în 1951 sub numele de ferocen, $Fe(\pi\text{-}C_5H_5)$. Astăzi există numeroşi complecşi de acest tip şi derivaţii lor. Ionii fier(II) şi fier(III) formează numeroase combinaţii complexe neutre, cationice şi anionice.

Cei mai mulţi complecşi au structură octaedrică însă se cunosc şi cu structuri tetraedrice ca de exemplu $[FeCl_4]^{2-}$. Complecşii neutrii provin de la

Scanned with OKEN Scanner

dicetone, salicilaldoxime, 8-oxichinolina, etc. Complecşii cationici au ca liganzi H_2O, NH_3, etilendiamina, etc.: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$,$[Fe(NH_3)_6]^{2+}$, $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]^{2+}$. Complecşii anionici sunt cei mai numeroşi ai Fe(II) şi Fe(III). Din această categorie fac parte ionii: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_5NO_2]^{4-}$, $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$, $[FeX]^{-}$, $[Fe(NCS)_4]^{-}$. Se cunosc numeroşi complecşi ai Fe(II) şi Fe(III) cu liganzi care provin de la oxalaţi , tartraţi, formiaţi, acetaţi, citraţi, etc. ca de exemplu: $K_2[Fe(C_2O_4)_2]\cdot H_2O$, $M_2^I[Fe(C_2O_4)_2(H_2O)_2]\cdot nH_2O$, $M^I[Fe(C_2O_4)_3]\cdot nH_2O$, $M^I[Fe(C_4H_2O_6)_2]\cdot nH_2O$. Fe(II) şi Fe(III) formează numeroşi polimeri de coordinaţie cu diferiţi liganzi organici printre care cei proveniţi de la acizii organofosfinici.

Ionul Fe(II) formează combinaţii complexe neutre , cationice şi anionice. Cei mai mulţi complecşi sunt octaedrici, dar se cunosc şi complecşi tetraedrici, ca de exemplu $[FeCl_4]^{2-}$.

Complecşii neutrii derivă de la dicetone, salicilaldoxime, etc. β-dicetonaţii sunt polimeri iar $[Fe(acac)_2]_4$ este în stare solidă un tetramer având Fe(II) hexacoordinat cu două punţi de oxigen şi legături slabe Fe-C.

Complecşii cationici formaţi de ionul Fe(II) includ ionul $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, prezent în majoritatea sărurilor feroase cristaline precum şi ionul $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ sau $[Fe(en)_3]^{2+}$.

Soluţiile apoase de Fe(II) în absenţa altor anioni complexanţi conţin ionul $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, care este oxidat în soluţii acide:

$2Fe^{2+} + ½\ O_2 + 2H^+ \rightarrow 2\ Fe^{3+} + H_2O \quad E^0 = 0{,}46\ V$

Fe^{2+} este oxidat şi de alţi agenţi oxidanţi, cum ar fi NO_2, care conduce la formarea oxidului de azot:

$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 3\ Fe^{3+} + 2H_2O + NO$

Complecşii anionici sunt relativ cei mai numeroşi complecşi ai Fe(II). Din această categorie de complecşi fac parte sărurile ionului hexacianoferat (II) , $[Fe(CN)_6]^{4-}$ cu toţi ionii metalelor alcaline, cu toţi ionii metalelor alcalino-pământoase , cu execpţia beriliului , precum şi cu ionii NH_4^+ şi Tl^+. Toate aceste săruri sunt de culoare galbenă hidratate, solubile în apă. Se cunosc şi săruri formate

Scanned with OKEN Scanner

de câte doi ioni: $Ag_3K[Fe(CN)_6]$ sau $CaK_2[Fe(CN)_6]$. Sarea ionului Cu(II) , $Cu_2[Fe(CN)_6]$ este utilizată ca membrană semipermeabilă în osmoză.

Sărurile ionului Fe(II) sunt stabile față de aer în soluții alcaline dar se oxidează ușor în soluții neutre și rapid în soluții acide.

O altă serie importantă de complecși ai Fe(II) are formula generală $M_xFe(CN)_5X$ unde X poate fi : H_2O, NH_3, $(CH_3)_3N$, SO_3^-, NO_2, CO sau NO. Valoarea lui X depinde de numărul de electroni cu care contribuie grupul X la orbitalii de valență ai ionului de fier.

Compusul $K_3[Fe(CN)_5CO]$ se obține prin acțiunea monoxidului de carbon asupra unei soluții fierbinți de hexacianoferat (II) de potasiu.

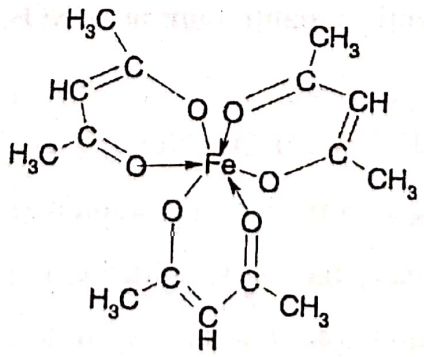
$K_2[Fe(CN)_5NO]$ acest compus se prezintă sub forma unor cristale roșii higroscopice și se obține fie prin acțiunea HNO_3 30% asupra $[Fe(CN)_6]^{4-}$ sau $[Fe(CN)_6]^{3-}$, fie prin tratarea unei soluții acide de $K_4[Fe(CN)_6]$ cu nitrit de sodiu.

$$K_4[Fe(CN)_6] + NaNO_2 \rightarrow K_4[Fe(CN)_5NO_2] + NaCN$$

$$K_4[Fe(CN)_5NO_2] + H_2O \rightarrow K_2[Fe(CN)_5NO] + 2KOH$$

Această combinație este cunoscută ca nitropruisiatul de potasiu. Este folosită la identificarea ionului sulfură, formând compusul $K_4[Fe(CN)_5NOS]$ de culoare violetă.

Fierul în stare de oxidare 3+ formează complecși neutri, cationici și anionici. Dintre complecșii neutrii se prezintă mai jos structura acetilacetonatului de Fe(III):



Complecșii cationici ai Fe(III) sunt în general instabili . Ionul $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ este stabil la pH<1, peste această valoare are loc hidroliza:

Scanned with OKEN Scanner

$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \leftrightarrow [Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H^+$ $K= 1,84 \cdot 10^{-3}$

Când concentrația este mai mare sunt prezente speciile dimere μ-oxo:

$2[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} \leftrightarrow [(H_2O)_5FeOFe(H_2O)_5]^{4+} + H_2O$

La pH >2 are loc condensarea mai multor specii care vor forma geluri coloidale, care conduc la precipitarea unui oxid hidratat gelatinos roş-brun.

La tratarea halogenurilor anhidre cu amoniac gazos se formează aminele $[Fe(NH_3)_6]Cl_3$, $[Fe(NH_3)_6]Br_3$. Acestea se descompun în apă. Dacă la soluția unei sări de Fe(III) se adaugă soluția unui tiocianat se obține un anion de culoare roșu sânge cu formula $[Fe(SCN)_6]^{3-}$.

Complecşii anionici

Ionul Fe(III) formează anioni complecşi cu acizi minerali şi cei organici monbazici şi dibazici.

Complexul hexacionoferat(III) de potasiu se prezintă sub forma unor cristale roşii. Ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ formează săruri cu toți ionii metalelor alcaline, ai metalelor alcalino-pamântoase cu excepția beriliului, de asemenea cu ionii: NH_4^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} , Ni^{2+}, Fe^{2+}. O parte din aceşti compuşi sunt hidrataţi . Combinațiile acestui ion hexacianoferat(III) cu argintul sau metalele grele sunt greu solubile în apă.

Sărurile ionului complex al Fe(III) sunt mai puțin stabile decât in cauzul Fe(II).

În soluții alcaline ele sunt agenți oxodanți.

$[Fe(CN)_6]^{3-} + 1e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$ $E^0 = 0,36V$

În cazul soluțiilor apoase potențialele redox sunt influențate de natura liganzilor:

$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 1e^- \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{2+}$ $E^0 = 0,77V$

$[Fe(phen)_3]^{3+} + 1e^- \rightarrow [Fe(phen)_3]^{2+}$ $E^0 = 1,13V$

Albaştrii de Prusia

Precipitatele obținute prin amestecarea Fe(III) cu $[Fe(CN)_6]^{4-}$ sau Fe(II) cu $[Fe(CN)_6]^{3-}$ au aceeași compoziție $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot H_2O$.

Structura albastrului de Prusia care este utilizat ca pigment , ca şi al altor substanțe asemănătoare cum ar fi $Cu_2^{II}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ (aq) sau $M_2^{III}[Co^{II}(CN)_6]_3 \cdot H_2O$

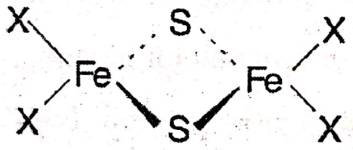
Scanned with OKEN Scanner

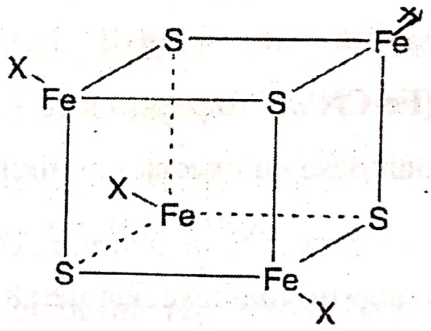
are la bază un cub tridimensional care are în colțuri atomii M^A și M^B legați prin M^A- N-C- M^B. Moleculele de apă pot fi legate prin ionii Fe(III), precum și așezate prin zeoliți. Prin reducerea albastrului de Prusia se obține sarea Everitt $K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$.

Sistemele fier-sulf sunt deosebit de mult studiate din cauza existentei lor in proteinele neheminice.

Compușii care conțin grupe tiolate au fierul in starea de oxidare 2+ și 3+ sau combinată , cum ar fi de exemplu: $[Fe(SR)_4]^-$, $[Fe(SR)_4]^{2-}$, $[Fe_2(\mu\text{-}S)_2(SR)_4]^{2-}$,

$[Fe_4(\mu_3\text{-}S)_4(SR)_4]^{2-}$, $[Fe_4(\mu_3\text{-}S)_4(SR)_4]^{3-}$, $[Fe_3S_4(SR)_4]^{3-}$, unde există grupe $Fe(\mu S)_2Fe(\mu\text{-}S)_2Fe$ și $[Fe_6S_9(SR)_2]^{4-}$ au ambele grupe μ-S și μ_3-S. Două dintre cazuri , cele mai simple sunt următoarele:





În cele mai multe cazuri X este un ligand RS^- sau jumătatea ligandului - S-S- , dar se cunosc și compuși în care X = Cl, Br, I sau RO.

Porfirinele

Complecșii macrociclici sunt deosebit de importanți pentru sistemele vii.

Scanned with OKEN Scanner

O combinație complexă a Fe(II) cu o însemnătate mare este hemoglobina , colorantul din sânge, a carei moleculă este compusă dintr-o moleculă , globină, de care sunt legate patru unități de hem(fig.4.20(a))

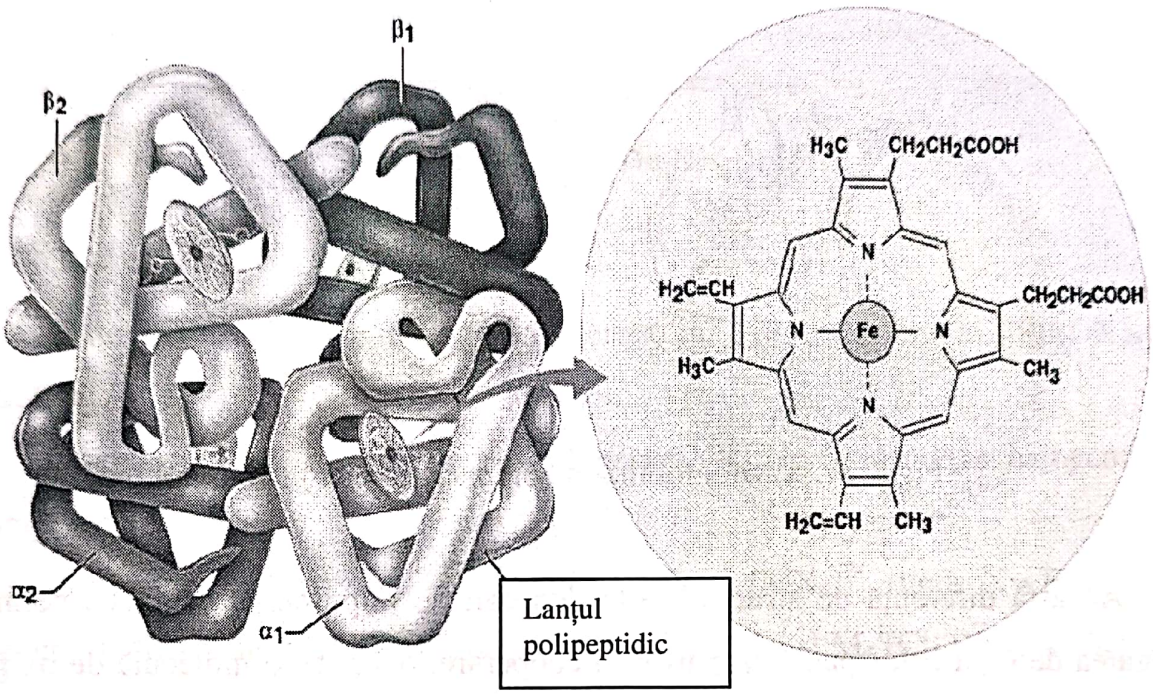


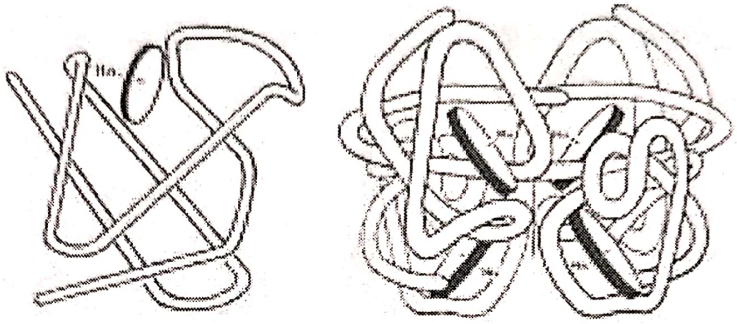
Fig. 4.20. a) Structura de tetramer a hemoglobinei b) Fe(II) continut in grupul hemoglobinei, complexat cu porfirina

Hemoglobina este o proteină tetrameră formată din două subunități α conținând 141 de aminoacizi și două unități β , fiecare conținând 146 de aminoacizi. În fiecare dintre aceste subunități este prezent grupul hem (fig.4.20.(b)), centrul activ de fixare a dioxigenului fiind ionul de Fe(II) din centrul hem-ului. Acesta este legat prin ciclul imidiazoic de o moleculă de histidină.

Se admite că în complex este implicată numai o moleculă Fe- histidină, astfel încât Fe(II) este legat octaedric, cu o poziție vacantă care poate fi ocupată de O_2, CO, etc. Celulele roșii din sângele uman conține peste 265 milioane de molecule de hemoglobină și peste 1 miliard de ioni Fe^{2+}. În timp ce O_2 este vehiculat în sânge legat de hemoglobină, în țesutul muscular, acesta este legat de mioglobină, o altă proteină heminică(fig.4.21(a)) care depozitează fierul.

Scanned with OKEN Scanner

Structura mioglobinei diferă de cea a hemoglobinei . În timp ce hemoglobina este un tetramer cu 4 grupări hem, mioglobina are o singura grupare hem(fig.4.21.(b))



(a) (b)

Fig.4.21.(a)Mioglobina in comparație cu (b) hemoglobina

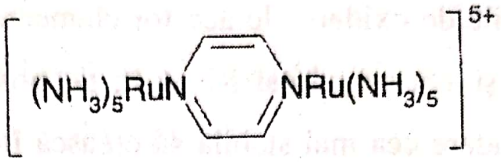
Această diferență de structură este deosebit de importantă, deoarece permite legarea de O_2 a celor patru grupări prin cooperare: odată ce o moleculă de oxigen este legată de hemoglobină, afinitatea pentru celelalte molecule de O_2 va crește.

În stare de oxidare 2+ se cunosc câțiva complecși cationici de tipul $[Ru\ dipy_3]^{2+}$, intens colorat în roșu și $[Ru\ (NH_3)_6]^{2+}$, colorat în portocaliu, obținuți prin reducerea ruteniului(III) , iar cel de al doilea caz cu zinc în soluție amoniacală. Ru^{3+} , formează complecși cum ar fi $[Ru\ (H_2O)_6]^{3+}$, $[Ru\ (NH_3)_6]^{3+}$. Aceștia sunt paramagnetici și sunt de spin jos.

O caracteristică a aminelor complexe formate cu ruteniu este culoarea roșie sau brună, a speciilor , cunoscută ca "roșu de ruteniu". Astfel dacă se tratează cu NH_4OH, $RuCl_{3(aq)}$ și se lasă în aer timp de câteva zile, se obține o soluție roșie. Prin cristalizare se obține compusul $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot 4\ H_2O$ de culoare roșie.

Un exemplu de complex al ruteniului studiat in ultima vreme foarte mult, deoarece dă informații despre procesele de schimb de electroni in reacțiile redox bimoleculare, este complexul Creutz - Taube după numele descoperitorilor săi. Acesta conține doi atomi de Ru legați prin liganzi bidentați sau prin intermediul cărora are loc un transfer de electroni.

Scanned with OKEN Scanner



Ruteniu formează complecşi prin intermediul oxigenului în ionii $[Ru(OX)_3]^{3-}$, $[Ru\ EDTA\ (H_2O)]^{2-}$ şi complexul $Ru(acac)_3$.

Starea trivalentă nu este importantă pentru Os ; se cunosc doar halogenurile complexe $[OsX_6]^{3-}$.

Ambele metale prezinta halogenuri complexe $[MX_6]^{2-}$, (unde X= F, Cl, Br) precum hidroxohalogenurile complexe $M_2^I[MCl_5(OH)]$ şi $M_4^I[Cl_5\ RuORu\ Cl_5]$. De altfel, este caracteristic acestor metale în stare de oxidare (IV) să formeze compuşi ce conţin punţi de oxigen, colorați în roşu pentru ruteniu şi în galben în cazul osmiului.

Ru şi Os formează în stare de oxidare +5 pentafluoruri, cea de ruteniu RuF_5, un solid de culoare verde, este foarte reactivă atacând chiar şi sticla. Se cunosc fluorurile complexe de tipul $M^I[MF_6]$.

Ruteniul şi osmiul formează un număr mult mai mic de combinaţii complexe şi mai puţin stabile faţă de ale fierului. Printre complecşii ruteniului şi osmiului se remarcă: $K_4[Ru(CN)_6]$, $[Ru(C_{10}H_8N_2)_3]X$, $M^I[RuX_4]$, $M_2^I[RuX_5]$, $M_3^I[RuX_6]$, $[Ru(acac)_3]$, $M_2^I[RuCl_6]$, $M_2^I[RuCl_5(OH)]$, $M_2^I[Ru(C_2O_4)_3]$, $M_4^I[Cl_5RuORuCl_5]$, $Cs[RuF_6]$, $M_2^I[RuO_2Cl_2]$, $[(C_5H_5)_2Ru]X$, $K_4[Os(CN)_6]$, $K_3[OsCl_6]$, $K_2[Os(NO_2)_5]$, $K_2[OsX_6]$, $Na[OsF_6]$, $M^I[OsO_2Cl_4]$, $M_2^I[OsO_3Cl_2]$, $M_2^I[OsO_2(C_2O_4)_2]$, $M^I[OsO_2(NO_2)_4]$, $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$.

Scanned with OKEN Scanner

Grupa 9: Co, Rh şi Ir

Structura electronică exterioară a elementelor acestei grupe este $3d^74s^2$(Co), $4d^85s^1$(Rh), $5d^76s^2$(Ir). Cobaltul se aseamănă mai mult cu fierul şi nichelul decât cu rodiu şau iridiul, care au potenţiale de oxidare negative fiind încadrate în categoria metalelor platinice. Stările de oxidare ale acestor elemente sunt: -1, 0, +1, +2, +3, +4 pentru Co, Rh şi Ir şi +5, +6 numai Rh şi Ir. Se observă şi în această grupă tendinţa ca starea de oxidare cea mai stabilă să crească în cadrul acestei grupe de sus în jos.

Cobaltul are starea de oxidare cea mai stabilă în compuşii necomplecşi +2. Starea de oxidare +3 a cobaltului este stabilizată prin complexare. Din această cauză se cunosc un număr foarte mare de complecşi ai Co(III) cu diferiţi liganzi.

Rodiul formează cele mai stabile combinaţii în starea de oxidare +3 iar iridiul în starea de oxidare +4.

Exemple de compuşi de coordinaţie ai acestor elemente în stări inferioare de oxidare sunt: $H[M(CO)_4]$, $M_2(CO)_8$, $M_4(CO)_{12}$, $M_6(CO)_{16}$, $H_2[Co(CO)_{15}]$, $H_4[Co(CO)_{14}]$, $H_4[Rh_6(CO)_{14}]$, $H_3[Rh_7(CO)_{16}]$, $H_2[Rh_{12}(CO)_{30}]$.

Cobaltul, radiul şi iridiul formează complecşi cu liganzi ai hidrocarburilor nesaturate (ciclopentadiena, grupe alil şi multe olefine) ca de exemplu: $Co(\pi\text{-}C_5H_5)(CO)_2$, $(Ph_3P)_2Rh(\pi\text{-}C_2H_4)Cl$, $IrCl_2(\pi\text{-}C_2H_4)$, $Co(\pi\text{-}C_3H_5)(CO)_3$, $[Rh(\pi\text{-}C_3H_5)_2Cl]_2$, $Rh(\pi\text{-}C_3H_5)_3$, $Ir(\pi\text{-}C_5H_5)(CO)_2$, etc.

Combinaţiile complexe ale cobaltului monovalent, cunoscute în număr redus au stabilitate mică şi caracter reducător ca de exemplu: $K_3[Co(CN)_4]$, $K_2[Co(CO)(CN)_3]$. Cristalohidraţii cobaltului divalent au culori diferite în funcţie de numărul de molecule de apă coordinate la Co(II), ca de exemplu: $[Co(H_2O)_6]Cl_2$-cristali roşii, $[Co(H_2O)_4]Cl_2 \cdot 2H_2O$-albastru violet. În general compuşii cobaltului tetracoordinat sunt albaştrii, $[CoCl_4]^{2-}$, însă cei ai cobaltului hexacoordinat sunt roz $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.Complexul $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ se separă sub formă de cristale roşii prin evaporare la temperatura obişnuită a soluţiei provenite prin dizolvarea monoxidului, hidroxidului sau a carbonatului de cobalt(II) în HCl. Dacă evaporarea soluţiei diclorurii de cobalt se efectuează la 30-35°C se separă

Scanned with OKEN Scanner

$[Co(H_2O)_4Cl_2]\cdot 2H_2O$ albastru-violet. Prin tratarea soluţiilor concentrate ale diclorurii de cobalt cu HCl concentrat sau cu soluţiile concentrate ale clorurilor metalelor alcaline rezultă soluţii albastre, care conţin anionii $[CoCl_3]^-$, $[CoCl_4]^{2-}$ şi devin roz prin diluare sau sub acţiunea $HgCl_2$ datorită revenirii la cationul $[Co(H_2O)_6]^{2+}$:

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- \leftrightarrow [CoCl_4]^{2-} + 6H_2O$$

roz albastru

În prezenţa amoniacului şi a sărurilor de amoniu (sau a etilendiaminei şi a clorhidratului de etilendiamină) oxigenul oxidează Co^{2+}:

$$4CoCl_2 + 20NH_3 + 4NH_4Cl + O_2 \rightarrow 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O$$

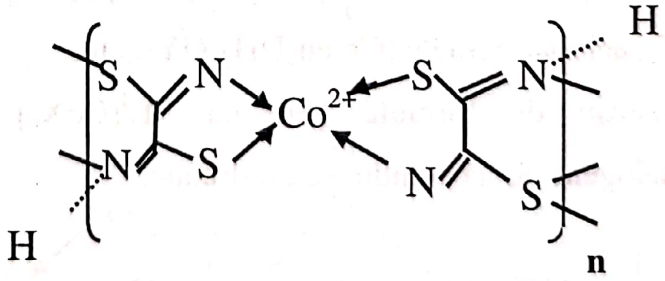
$$4CoCl_2 + 8en + 4en\cdot HCl + O_2 \rightarrow 4[Coen_6]Cl_3 + 2H_2O$$

$K_4[Co(CN)_6]$ sunt de culoare violetă şi se păstrează în absenţa oxigenului deoarece se oxidează cu uşurinţă la $K_3[Co(CN)_6]$ galbenă:

$$4K_4[Co(CN)_6] + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4K_3[Co(CN)_6] + 4KOH$$

violet galben

Se cunosc clorosărurile albastre: $M^I[CoCl_3]$, $M_2^I[CoCl_4]\cdot 2H_2O$, amine complexe ca $[Co(NH_3)_6]Cl_2$, care este roşie în stare solidă şi roz în soluţie apoasă, $[Co(NH_3)_2Cl_2]$, $[CoPy_2Cl_2]$. Alte exemple de complecşi ai Co(II) sunt: $M_2^I[Co(SCN)_4]$, $M_3^I[Co(SCN)_5]$, $M_4^I[Co(SCN)_6]$, $[Co(C_5H_5N)_4]X_2$. Acidul rubeanic formează cu Co^{2+} un precipitat galben-brun:



O foarte cunoscută combinaţie complexă a Co(II) este $Co(acac)_2$ de culoare roşie. Datorită tendinţei accentuate pe care o are cobaltul trivalent de a forma combinaţii complexe, a varietăţii mari de liganzi cu care se coordinează şi a existenţei formelor izomere se cunoaşte un număr foarte mare de combinaţii

Scanned with OKEN Scanner

complexe ale acestui cation. Majoritatea combinaţiilor complexe ale Co(III) se obţin prin oxidarea compuşilor Co(II) cu oxigenul din aer, H_2O_2, $KMnO_4$, etc. în mediu alcalin sau neutru. Cele mai importante combinaţii complexe ale Co(II) şi Co(III) sunt: aminele, acvoaminele, acidoamminele, acvosărurile, acidosărurile, acidoacvosărurile, acidoamminosărurile, hidroxosărurile, acvohidroxosărurile.

Combinaţiile complexe ale cobaltului trivalent hexacoordinat se pot clasifica după numărul atomilor centrali coordinaţi în complecşi: mono-, tri-, sau polinucleari şi după natura grupelor coordinative în ammine, acvoammine, acidoammine, acvosăruri, acidosăruri, acidoacvosăruri, acidoamminosăruri, hidroxosăruri, acvohidroxosăruri.

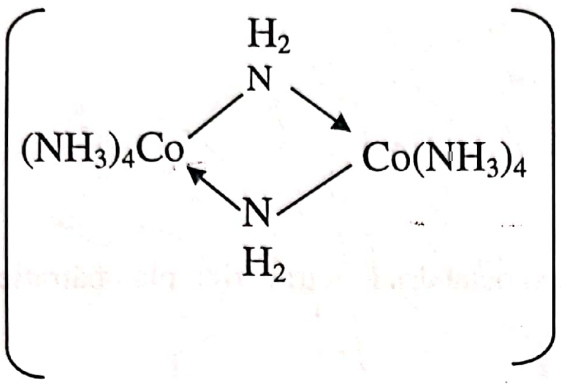
Complecşii mononulcleari ai Co(III) pot fi grupaţi în următoarele formule generale: $[CoA_6]Y$, $[CoA_5X]Y_2$, $[CoA_4X_2]Y_2$, $[CoA_3X_3]$, $M^I[CoA_2X_4]$, $M_2^I[CoAX_5]$, $M_3^I[CoX_6]$, $M_4^I[CoYX_5]$, etc. Cu "A" sunt notate moleculele de liganzi neutrii electric; Y şi X sunt anionii proveniţi de la acizi iar M^I reprezintă cationii monovalenţi. Există multe exemple concrete printre care hexaaminele galbene sau brune (denumite luteosăruri), în care Y=F^-, Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, SCN^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-, IO_3^-, NO_3^-, HCO_2^-, $1/2SO_3^{2-}$, $1/2SO_4^{2-}$, etc.

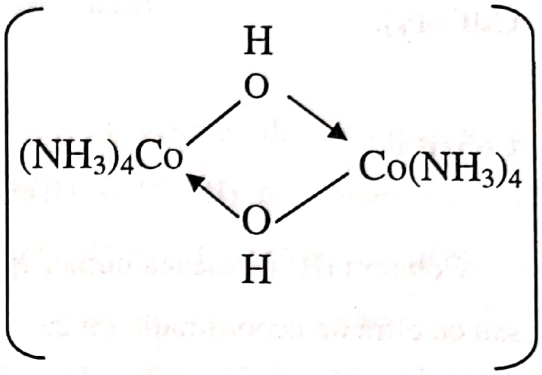
Hexahidroxilamminele $[Co(NH_2OH)_6]Y$ sunt galbene, acvopentaamminele roz-roşiatice. Acvoamminele $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Y_3$, [Co $en(NH_3)_4H_2O]^{3+}$, [Co $en_2NH_3H_2O]^{3+}$ sunt roşii purpurii. Complecşii de formulă generală $[CoA_5XY_2]$ cuprind hidroxopentaamminele $[Co(NH_3)_5OH]Y_2$, acidopentaamminele [Co $(NH_3)_5NO]Y_2$, acidoamminele [Co $en_2NH_3X]Y_2$, etc.

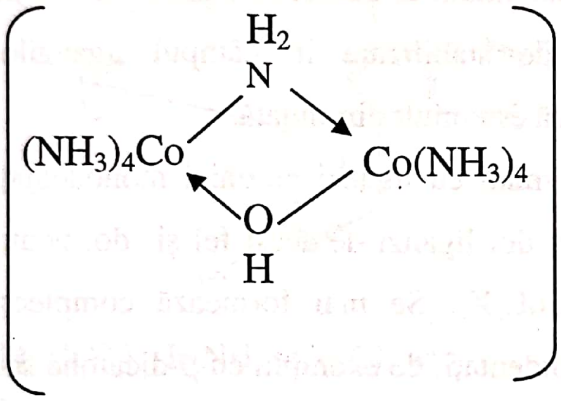
Complecşii de formulă generală $M_3^I[CoX_6]$ cuprind halogeno sau hexapseudohalogenosăruri anhidre sau hidratate.

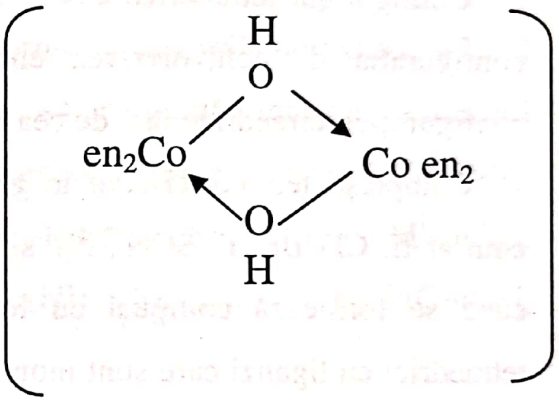
Scanned with OKEN Scanner

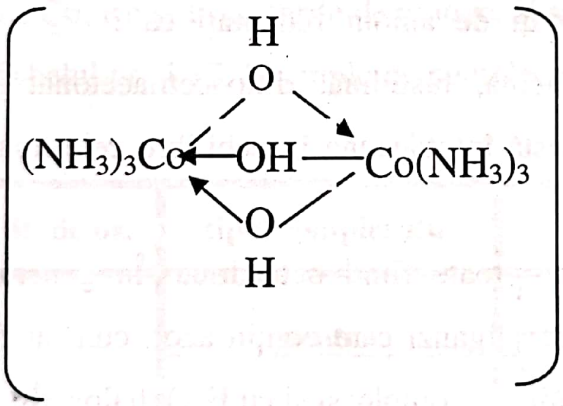
Dintre combinaţiile complexe polinucleare ale Co(III) exemplificăm :

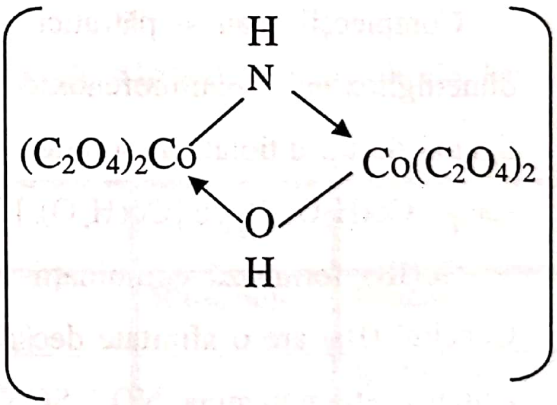


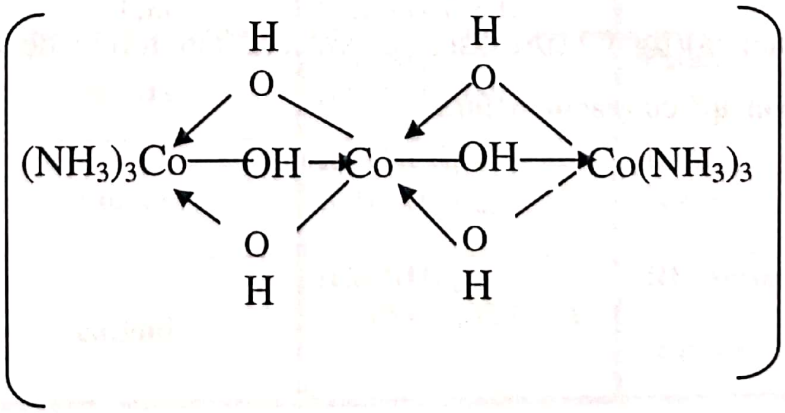












Scanned with OKEN Scanner

Complecşi ai Co(IV) sunt mai puţin cunoscuţi însă foarte bine studiat este $Cs[CoF_6]$.

Cobaltul

Cobaltul (II) formează numeroşi complecşi octaedrici , tetraedrici, plan pătratici sau cu cifră de ecoordinaţie cinci.

Configuraţia tetraedrică este mai frecvent întâlnită deoarece pentru un ion cu configuraţia d^7 defavorizarea energiilor de stabilizare în câmpul liganzilor configuraţiei tetraedrice faţă de cea octaedrică este mult diminuată.

Complcşii tetraedrici sunt in general formaţi cu liganzi anionici monodentaţi cum ar fi: Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, N_3^- şi OH^- , cu doi liganzi de acest fel şi doi neutri când se formează compuşi cu formula CoL_2X_2. Se mai formează complecşi tetraedrici cu liganzi care sunt monoanioni bidentaţi, de exemplu cu β-dicetone sau N- alchilsalicilaldimine.

Complecşii plan – pătratici sunt formaţi de anioni bidentaţi ca : dimetilglioximă, o-aminofenoxid, glicil-glicină, histidină, ditioacetilacetonat şi liganzi de tip ditiolat. În soluţie apoasă există întotdeauna în echilibru cele două specii $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ cu $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

Co(III) formează combinaţii complexe , toate fiind octaedrice. În general, Cobaltul (III) are o afinitate deosebită pentru liganzi care conţin azot, cum ar fi: amoniac, etilendiamina, NO_2^-, SCN^- dar formează complecşi şi cu H_2O, halogenii.

O combinaţie complexă importantă a cobatului(III) este vitamina B_{12}(cianocobalamina)(fig.4.22)Aceasta se prezinta sub forma de cristale roşu – închis, solubile în apă cu reacţie neutră.

Scanned with OKEN Scanner

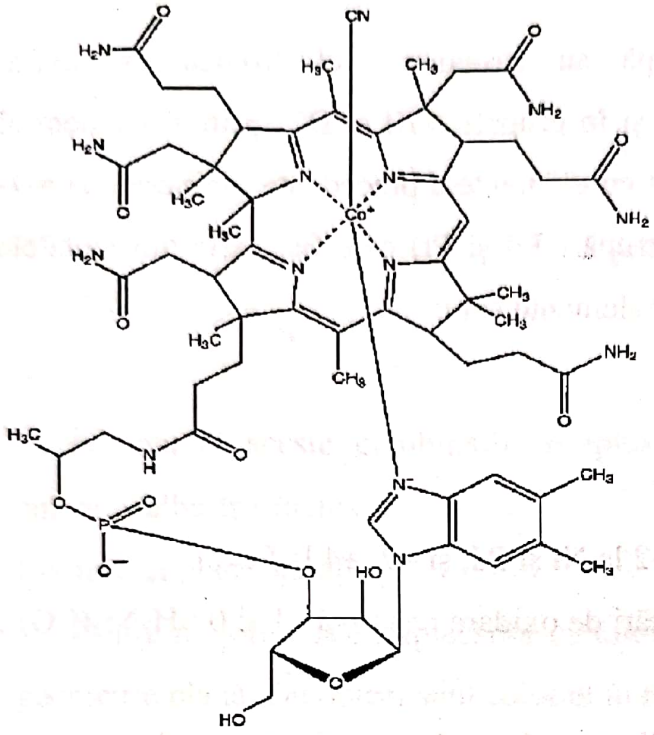


Fig.4.22.structura generală a vitaminei B_{12}

Exemple de complecşi ai Rh(II) şi Rh(III) mai binecunoscuţi sunt: $[Rh(C_5H_5N)_6]Cl_2$, $M_2^I[RhCl_5]$, $M_3^I[RhX_5]$, $[Rh(NH_3)_6]X_3$, $[Rh(NH_3)_6Br_3]$, $K_3[Rh(NO_2)_6]$. Iridiu formează în stările de oxidare +2, +3 şi +4 un număr mic de combinaţii complexe printre care: $K_4[Ir(CN)_6]$, $K_3[Ir(CN)_6]$,(65), (61), $M^I_3[IrX_6]$, $[Ir(NH_3)_6][IrCl_6]$, $K_3[Ir(C_2O_4)_3]$, $M_2^I[IrX_6]$, $[Ir(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$, etc.

În tabelul 4.18. sunt date exemple de de complecşi, în funcţie de stările de oxidare ale Co, Rh şi Ir la stările de oxidare II şi III.

Tabelul nr. 4.17. Exemple de complecşi, în funcţie de stările de oxidare ale Co, Rh şi Ir

St. de ox.	tipul complexului	Co	Rh	Ir
II	neutru	$Co(acac)_2$ $[Co(NH_3)_2Cl_2]$	$Rh(acac)_2$	$Ir(acac)_2$
	anionic	$K_4[Co(CN)_6]$ $K_2[CoCl_4]$		$K_4[Ir(CN)_6]$
	cationic	$[Co(H_2O)_6]Cl_2$ $[Co(NH_3)_6]Cl_2$	$[RhPy_6]Cl_2$	$[IrPy_6]Cl_2$
III	neutru	$[Co(NH_3)_6]F_3$ $[Co(NH_3)_3(NO_3)_3]$	$Rh(acac)_3$	$Ir(acac)_3$
	anionic	$K_3[CoCl_3]$ $K_3[Co(CN)_6]$	$[RhCl_6]^{3-}$ $[Rh(NO_2)_6]^{3-}$	$K_3[Ir(CN)_6]$ $K_3[Ir(C_2O_4)_3]$
	cationic	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$	$[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ $[RhPy_6]^{3+}$	$[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ $[IrCl(NH_3)_5]Cl_2$

Scanned with OKEN Scanner

Grupa 10: Ni, Pd şi Pt

Elementele din această grupă au structura electronică exterioară: $3d^8 4s^2$(Ni), $4d^{10}$(Pd) şi $5d^9 6s^1$(Pt). Ca şi în grupele VIII şi IX , primul element al grupei, nichelul se aseamănă mai mult cu elementele precedente din perioada a-4-a(Fe, Co) decât cu omologii săi din grupă (Pd şi Pt) care fac parte din metalele platinice. Stările de oxidare ale acestor elemente sunt:

- pentru Ni : -1, 0, +1, +2, +3, +4,
- pentru Pd : 0, +2, +4,
- pentru Pt: 0, +2, +4, +5, +6.

Cele mai stabile stări de oxidare sunt +2 la Ni şi Pd, şi +2, +4 la Pt.

Din această triadă numai Ni prezintă stări de oxidare negativă –1 şi 0 : $H_2Ni_2(CO)_6$, $H_2Ni_3(CO)_8$, $H_2[Ni_4(CO)_9]$, $Ni(CO)_4$.

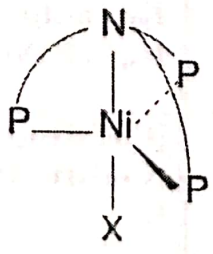
Nichelul formează combinaţii complexe în toate starile de oxidare. Complecşii pot fi neutrii, anionici, cationici. (de notat ca nu se cunosc compuşi cationici tetraedrici sau piramidal- tetraedrici).

Complecşii octaedrici

Numărul de coordinare maxim al nichelului (II) este 6. Un număr considerabil de liganzi neutri , în special aminele, deplasează o parte sau toate moleculele de apă din ionul octaedric $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Ionii noi formaţi au culoarea albastră sau albastră-violet spre deosebire de ionul hexaaquanichel(II) care este verde.

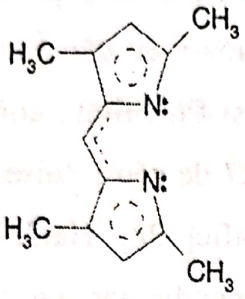
Complecşii pentacoordinaţi

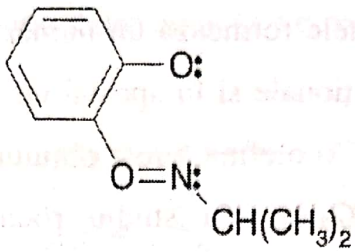
Se cunosc complecşi cu geometria bipiramidal trigonală şi piramidal pătrataică. Complecşii din prima categorie au în structura lor un ligand tripod:

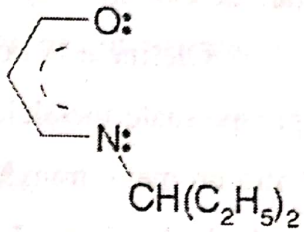


Scanned with OKEN Scanner

Complecşi tetraedrici.



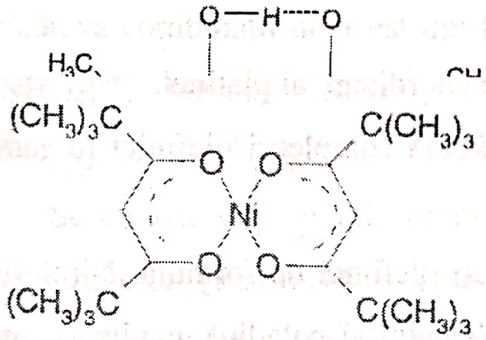


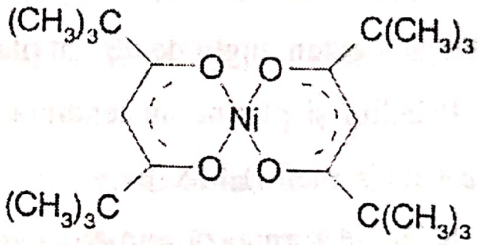


În general aceste combinaţii complexe tetraedrice , cu liganzi identici au culoarea albastru-închis.

Complecşi plan- patraţi

Pentru majoritatea complecşilor cu număr de coordinare patru, Ni(II) preferă o geometrie plană. De obicei sunt coloraţi în roşu, galben sau brun.

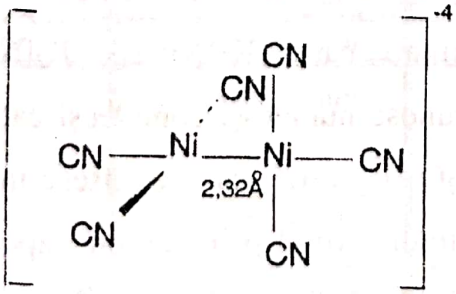


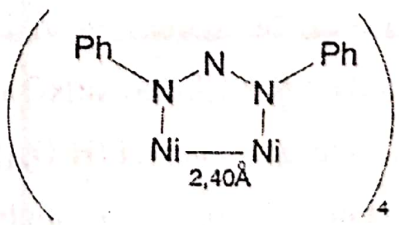


Complecşi trigonali

Se cunosc complecşi ai Ni(II) numai cu dialchilaminele cum ar fi $[Ni(NPh_2)_3]^-$ şi $Ni_2(NR_2)_4$.

Complecşi binucleari

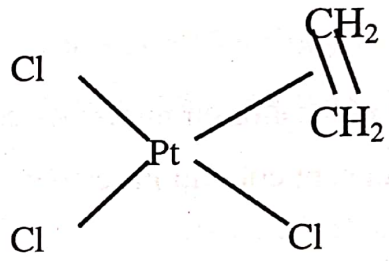




Scanned with OKEN Scanner

Spre deosebire de cobalt, nichelul formează un număr mai mic de complecşi în stare de oxidare (III) , aceştia fiind cu liganzi macrociclici cu azot şi cu peptide.

Olefinele şi poliolefinele formează un număr foarte mare de complecşi cu aproape toate metalele tranziţionale şi în special cu Ni, Pd şi Pt. Primul complex dintre un metal tranziţional şi o olefină a fost obţinut în 1927 de către Zeise [124, Haiduc] de formulă: $PtCl_2C_2H_4$. Un studiu röengenografic[128, Haiduc], al $K[PtCl_3C_2H_4]$ a demonstrat că olefina este aşezată perpendicular pe planul ecuatorial, ocupând o poziţie coordinativă în vecinătatea atomului de platină tetracoordinat:

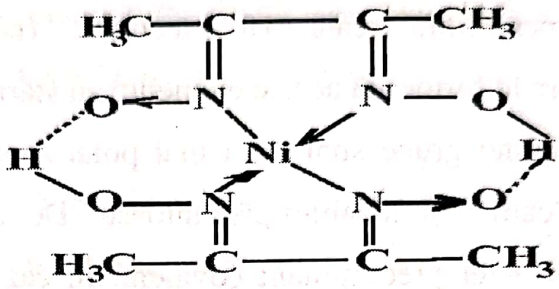


Astfel încât face un unghi de 90^0 cu planul de coordinare al platinei.

Paladiul şi platina au tendinţa de a forma complecşi olefinici în starea de oxidare +2: $[(\pi\text{-olefin})_2MX_2]$.

Nichelul formează numeroşi complecşi olefinici de formulă: $Ni(olefin)_2$ şi derivaţi ai acestora ca $(Ph_3P)_2Ni(\pi\text{-}C_2H_4)$. Nichelul şi paladiul manifestă tendinţe pronunţate de a forma complecşi alilici ca de exemplu: $Ni(\pi\text{-}C_3H_5)_2$, $[\pi\text{-}C_3H_5NiX]_2$, $[\pi\text{-}C_3H_5pdCl]_2$. Dintre complec;ii π-alilici ai platinei exemplificăm doar π-ciclopentadienil-π-alilic $(\pi\text{-}C_5H_5)Pt(\pi\text{-}C_3H_5)$. Nichelul şi paladiul formează complecşi pentadienilici: $Ni(\pi\text{-}C_5H_5)_2$, $Ni_2(\pi\text{-}C_3H_5)_3$, $Pt_2(\pi\text{-}C_5H_5)_4$, $[(\pi\text{-}C_5H_5)Ni(CO)]_2$, $(\pi\text{-}C_5H_5)Ni(NO)$, $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Pt_2(CO)_2$. Nichelul formează numeroşi complecşi în starea de oxidare +1, printre care: $K_2[NiCl_3]$, $K_2[Ni(CN)_3]$, $K_2[Ni(NO)(CN)_3]$, $K_3[Ni(NO)(S_2O_3)]$. Se cunosc numeroşi complecşi cationici ai nichelului divalent: $[Ni(H_2O)_4]^{2+}$ şi $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ verzi care se găsesc în reţelele cristaline ale unor cristalohidraţi (ultimul fiind şi în soluţii apoase ale sărurilor de nichel), $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$ (n = 2, 3, 4 şi 6), $[Ni\ en]^{2+}$, $[Ni\ en_2]^{2+}$, $[Ni\ en_3]^{2+}$,$[NiPy_2]^{2+}$,$[NiPy_3]^{2+}$,$[NiPy_4]^{2+}$,$[NiPy_6]^{2+}$,$[Ni(N_2H_4)_n]^{2+}$, (n=2,3), $[NiX_3]^-$,

$[NiX_4]^{2-}$, (X=F^-, Cl^-, Br^-). Cationul Ni^{2+}, formează combinaţii de tip neelectrolit, intens colorate, cu numeroşi compuşi organici care au în compoziţie grupă oximă: =N-OH, ca de exemplu: dimetilglioxima (a se vedea complexul de mai jos), difenilglioxima ,etc.



Dimetilglioximatul de Ni(II) de culoare roşie

Combinaţiile complexe ale Ni(III) sunt în număr mic din care exemplificăm: $M_3^I[Ni(CH_2{=}NO)_6]$, $[Ni\{P(C_2H_5)_3\}_2Br_3]$, $[Ni_3(CH_3COO)_6](OH)_3$.

Paladiul şi platina sunt generatori tipici de combinaţii complexe. Prezentăm doar câteva combinaţii de acest tip: $[MX_4]^{2-}$, X=Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, CN^-, etc., $[M(NH_3)_4]^{2+}$, $Macac_2$, $[MX_6]^{2-}$, $[M(NH_3)_6]^{4+}$, $[M(CN)_4]^{2-}$, $[PtCl_5]^{2-}$, $[PtCl_4]^-$, $[Pt(NO_2)_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, $H_2[Pt(OH)_6]$.

Se cunosc combinaţii complexe din categoria amminelor $[PtAm_6]X_4$ şi a acidoamminelor $[PtAm_5X]X_3$, $[PtAm_4X_2]X_2$, $[PtAm_3X_3]X$, $[PtAm_2X_4]$, etc. În tabelul 4.18 sunt date exemple de complecşi, în funcţie de stările de oxidare 0 şi II ale Ni, Pd şi Pt

Tabelul nr. 4.18. Exemple de complecşi, în funcţie de stările de oxidare 0 şi II ale Ni, Pd şi Pt

St. de ox.	Tipul complexului	Ni	Pd	Pt
0	Complex neutru	$Ni(CO)_4$		
II	Complex neutru	$Ni(acac)_2$	$Pd(acac)_2$ $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$	$Pt(acac)_2$ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
	Complex anionic	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$[Pd(CN)_4]^{2-}$ $[PdCl_4]^{2-}$	$[Pt(CN)_4]^{2-}$ $[PtCl_4]^{2-}$
	Complex cationic	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$[PdPy_4]Cl_2$	$[Pt(H_2O)_4]^{2+}$ $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$

Scanned with OKEN Scanner

S-au obţinut şi combinaţii analoge ale atomilor metalici neutrii cu molecule de cianuri alcaline. Acestea numindu-se "cianili". Spre exemplu: $K_4[Ni(CN)_4]$.

Grupa 11: Cu, Ag şi Au

Atomii acestor elemente au în ultimul strat electronic câte un singur electron şi în penultimul câte 18 electroni: $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^1$. În combinaţiile pe care le formează aceste elemente au stările de oxidare: I, II şi III.

Cationii acestei grupe sunt mult mai polarizanţi şi mai polarizabili decât ionii metalelor alcaline şi alcalino-pământoase. De aceea în complecşii lor , legăturile au un caracter predominant covalent. În cazul acestor cationi, factorul predominant în procesul de complexare îl are diferenţa de electronegativitate dintre ionii metalici şi atomul donor de electroni al ligandului (şi nu sarcina şi raza ionică a cationului, ca în cazul metalelor din prima şi a doua grupă). Deci, forţa legăturii metal-ligand este cu atât mai puternică, cu cât cationul acceptă mai uşor, iar atomul donor cedează mai uşor electroni. Complecşii acestor ioni sunt deci cu atât mai stabili cu cât metalul este mai puţin electropozitiv, iar atomul donor al ligandului mai puţin electropozitiv.

Tendinţa liganzilor de a coordina cu aceşti cationi depinde de atomul donor, descrescând în ordinea C > N > O > F. Putem spune că aceşti cationi coordinează mai uşor cu amoniacul decât cu apa, sau cu anionul cianură, decât cu grupări hidroxil (OH^-). Aceşti cationi formează complecşi stabili şi cu liganzi cu S şi chiar cu P, complecşii fiind însă greu solubili în apă şi de cele mai multe ori coloraţi.

Elementele acestei grupe în toate stările lor de oxidare formează numeroase combinaţii complexe.

În starea de oxidare I, formează complecşi anionici, cationici şi de tip neelectrolit. Majoritatea combinaţiilor necomplexe ale acestor elemente monovalente au tendinţă de a forma combinaţii complexe sub acţiunea unor reactivi organici sau anorganici. numeroase combinaţii insolubile ale acestor elemente în starea de oxidare I se solubilizează prin formare de complecşi. De exemplu monoclorurile acestor elemente se dizolvă în amoniac, cloruri ale

Scanned with OKEN Scanner

metalelor alcaline, tiosulfaţi, piridină, amine organice, etc. formând combinaţii complexe.

Halogenurile de Cu(I) şi Ag(I) se solubilizează în soluţii apoase de amoniac, cloruri şi cianuri alcaline, formând complecşi (tab. 4.20.). Halogenurile argintului monovalent se dizolvă în soluţii ale tiosulfaţilor metalelor alcaline formând ioni complecşi: $[Ag(S_2O_3)]^-$, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$, $[Ag_2(S_2O_3)_3]^{4-}$ $[Ag_2(S_2O_3)_6]^{10-}$, $[Ag_3(S_2O_3)_4]^{5-}$.

Sulfocianurile insolubile de Cu(I) şi Ag(I) se dizolvă în sulfocianurile metalelor alcaline formând ionii complecşi: $M(SCN)_2$, $[Cu(SCN)_7]^{6-}$, $[Ag(SCN)_3]^{2-}$, $[Ag(SCN)_4]^{3-}$.

În starea de oxidare II a acestor elemente, cuprul formează cele mai multe combinaţii complexe. Printre cei mai importanţi ioni complecşi ai Cu(II) sunt: $[Cu(OH)_4]^{2-}$, $[Cu(OH)_6]^{4-}$, $[CuCl_3]^-$, $[CuCl_4]^{2-}$, $[CuBr_3]^-$, $[CuBr_4]^{2-}$, $[Cu(CO_3)_2]^{2-}$ $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, etc.

Cu(II) formează numeroşi complecşi cu o varietate mare de compuşi organici printre care acizii aminici (în special acidul aminoacetic), acizii organofosfinici şi sărurile metalelor alcaline ale acestor acizi, acidul rubeanic, cupferona, etc.

Argintul şi aurul divalenţi formează puţine combinaţii sau ioni complecşi printre care: $[Ag(C_5H_5N)_4]^{2+}$, $[AgAm]^{2+}$ în care Am = fenantrolina, dipiridil. Pentru cuprul şi argintul trivalenţi se cunosc foarte puţine combinaţii complexe printre care cele formate de ionii complecşi: $[M(TeO_6)_2]^{9-}$, $[M(IO_6)_2]^{7-}$, $[CuF_6]^{3-}$.

Aurul formează cele mai multe combinaţii complexe în starea de oxidare III printre care ionii: $[AuX_4]^-$(X= halogen, CN^-,SCN^-, NO_3^-, CH_3COO^-, $[Au(SO_4)_2]^-$.

În tabelul 4.19 sunt date exemple de complecşi, în funcţie de stările de oxidare ale Cu, Ag şi Au

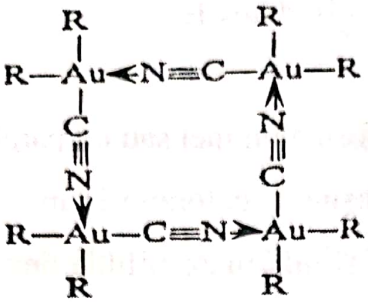
Scanned with OKEN Scanner

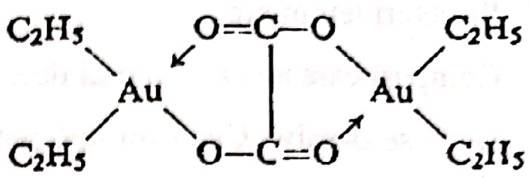
Tabelul nr. 4.19. Exemple de complecşi, în funcţie de stările de oxidare ale Cu, Ag şi Au

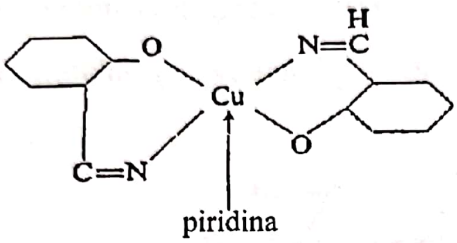
St. de ox.	Tipul complexului	Cu	Ag	Au
I	neutru	$[(C_2H_5)_3AsCuI]_4$ $[Cu_2(H_2O)_2(CO)_2Cl_2]$	$[(C_2H_5)_3AsAgI]_4$	$[(C_2H_5)_3AsAuI]_4$
	anionic	$K[Cu(CN)_2]$ $K_2[Cu(CN)_3]$ $K_3[Cu(CN)_4]$ $K[CuCl_2]$ $K_2[CuCl_3]$ $K_3[CuCl_4]$	$K[Ag(CN)_2]$ $K_2[Ag(CN)_3]$ $K_3[Ag(CN)_4]$ $H[AgCl_2]$ $K[Ag(S_2O_3)]$ $K_3[Ag(S_2O_3)_2]$ $K_5[Ag(S_2O_3)_3]$	$K[Au(CN)_2]$ $K[AuCl_2]$ $K_3[Au(S_2O_3)_2]$
	cationic	$[Cu(NH_3)_2]_2SO_4 \cdot 2H_2O$ $[Cu(CH_3CN)_4]NO_3$ $[CuCO]_2SO_4 \cdot H_2O$	$[Ag(NH_3)_2]Cl$	$[AuNH_3]Cl$
II	neutru	$[Cu(H_2O)_2Cl_2]$		
	anionic	$M_2[CuX_4]$; X=F^-,Cl^-,Br^-,I^-,CN^- $M[CuX_3]$; X=F^-,Cl^- $[Cu(OH)_4]^{2-}$, $[Cu(OH)_6]^{4-}$ $[Cu(H_2O)_4]Cl_2$	$[AgPy_4]S_2O_8$	
III	neutru			$[Au_2Cl_6]$ $[Au_2(C_2H_5)_4SO_4]_2$
	anionic	$K_3[CuF_6]$	$K_7[Ag(IO_6)_2]$ $K_6H[Ag(IO_6)_2]$	$H[AuCl_4]$ $M^I[Au(OH)_4]$ $M^I[AuCl_4]$, $M^I[AuI_4]$, $K[Au(CN)_4]$
	cationic			$[Au\ en_2]Br_3$ $[Au_2(C_2H_5)_2\ en]Br$

Prezentăm câteva structuri ale unor compuşi de coordinaţie ai Au şi Cu:

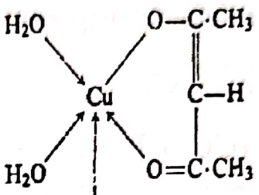
Scanned with OKEN Scanner



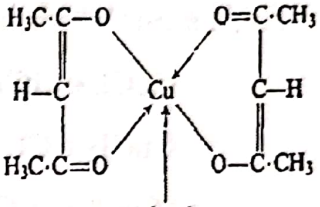




piridina



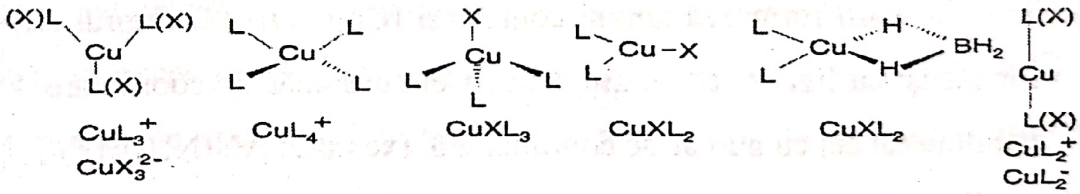
picrat



pirol

Cu(I) formează combinații complexe cu halogenii și cu liganzi care conțin atomi donori O, S, N, P, As. Complecșii pot fi cationici, anionici sau neutri.

Stoechiometriile compușilor sunt foarte diferite deoarece Cu(I) formează compuși mononucleari, binucleari cu punți halogenură, polinucleari cu doi, trei, patru sau chiar lanțuri infinite de atumi de cupru.

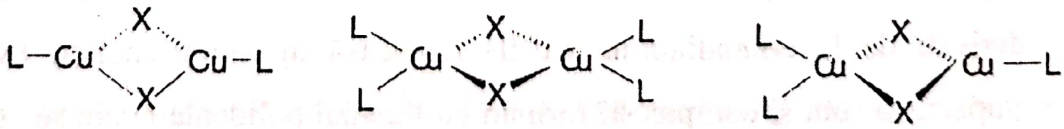


CuL_3^+ CuX_3^{2-} CuL_4^+ $CuXL_3$ $CuXL_2$ $CuXL_2$ CuL_2^+ CuL_2^-

L= ligand neutru

Specii binucleare.

Acestea au formulele Cu_2X_2L, $Cu_2X_2L_4$, $Cu_2X_2L_3$



Structurile în lanț pot fi :

-Lanțuri infinite de $CuCl_4$, tetraedrice unite prin muchii, ex. $[Cu(NH_3)Cu_2Cl_4]$

Scanned with OKEN Scanner

- Lanțuri infinite de $CuCl_4$, tetraedrice unite prin vârfuri, ex. K_2CuCl_3

- Lanțuri duble infinite unite prin vârfuri , ex.$[CsCu_2Cl_3$

Structuri tetramere

Compuși care au patru atomi de cupru pot forma un inel sau un paralelogram.

Dacă se dizolvă $CuCl_2$ în apă puțină se obșine o colorație brun – închis, prin diluare soluția devine verde, iar și la o diluție și mai mare soluția devine albastră. Schimbarea de culoare se produce datorită formării diferiților complecși. În soluții concentrate se formează autocomplecșii:

$$CuCl_2 \leftrightarrow [CuCl]^+ + Cl^-$$

$$CuCl_2 + Cl^- \leftrightarrow [CuCl_3]^-$$

$$[CuCl_3]^- + Cl^- \leftrightarrow [CuCl_4]^{2-}$$

Iar în soluție diluată este prezentă specia $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, care are culoarea albastră.

Combinațiile complexe care conțin Cu(II) au structuri diferite : octaedrice, tetraedrice, plan-pătrate, bipiramidă-trigonală sau piramidă patratică.

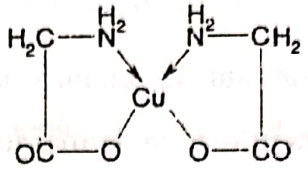
Complecșii cu halogenii sunt de două tipuri: $M^I[CuX_3]$ și $M_2^I[CuX_4]$, unde M poate fi K^+, Cs^+ sau NH_4^+ , iar X poate fi F^- , Cl^- , Br^-.

Cu moleculele de apă ionul Cu^{2+} formează cationul complex $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, iar cu oxalații formează anioni complecși $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$. Cuprul (II) formează complecși cu liganzi ce conțin azot . Cei cu număr de coordinare 4 fiind mai stabili decât cei cu număr de coordinare 6, (xemplu: $[Cu(NH_3)_n]X_2$).

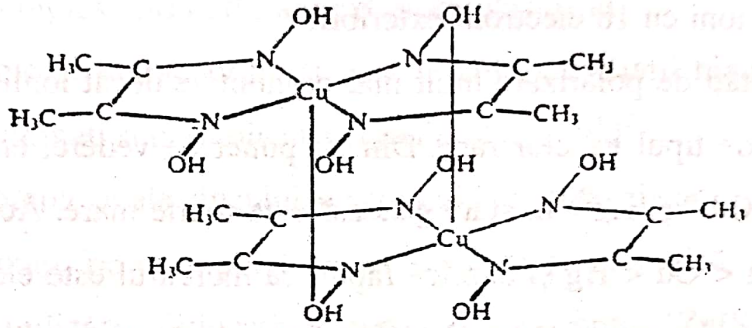
Chelații formati de Cu(II) cu diferiți liganzi se leagă prin atomi de N, S sau O.Complecșii cu β-dicetonele sunt insolubile în apă dar solubile in solvenți organici. Acetilacetonatul de Cu(II) este un compus solid albastru-închis care se obține prin adaugarea acetatului de cupru la o soluție de acetilacetona. Cu derivați de la etilendiamina Cu(II) formează di sau trichelați. Deosebit de importanți sunt și complecșii formați cu liganzii polidentați care se coordinează prin azot și oxigen, cum ar fi aminoacizii.

Astfel complexul cu glicina este albastru- violet închis și are structura :

Scanned with OKEN Scanner



Complexul cu dimetilglioxima nu este izostructural ca cel al Ni(II). Moleculele formează unităţi dimere prin legături între ionii de Cu(II) şi atomii de oxigen din grupul NOH. Geometria de coordinare a Cu(II) este plan-piramidală(a se vedea figura de mai jos):



Argintul

Argintul generează un număr mare de combinaţii complexe. Cele mai importante fiind halogenocomplecşii anionici formaţi prin dizolvarea halogenurilor de argint(I) in exces de ioni halogenură, cu stabilităţi relative $I^- > Br^- > Cl^-$ şi speciile cationice de tipul Ag_2X^+ şi Ag_3X^{2+} formate la dizolvarea halogenurilor de argint în soluţii apoase de $AgNO_3$ sau $AgClO_4$.

De asemenea , argintul (I) formează şi cu alţi liganzi anioni complecşi şi cationi complecşi, ultimii realizaţi cu liganzi neutrii, ca în cazul speciilor $[Ag(NH_3)_2]^+$, [Ag py]$^+$, $[Agdipy_2]^+$, $[Agphen_2]^{2+}$. Geometria acestor complecşi este plan - pătrată.

Aurul

Un complex important al Au(III) este acidul tetracloro auric. Acest copus cristalizează sub formă de ace lungi , galbene, higroscopice în aer umed. De la acest acid $H[AuCl_4]$ se cunosc numeroase săruri cu formulele generale $M[AuCl_4]$

Scanned with OKEN Scanner

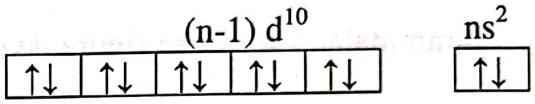
sau $M^{II}[AuCl_4]_2$. atât acidul , cât şi sărurile sale cu metalele alcaline sunt solubile în apă, alcool şi eter.

Prin dizolvarea sulfurii de aur în cianuri alcaline se obţine o combinatie complexă , cum se poate vedea în reacţia de mai jos:

$$Au_2S + 4KCN \rightarrow 2K[Au(CN)_2] + K_2S$$

Grupa 12: Zn, Cd şi Hg

Structura elementelor din grupa a-XII-a:



justifică capacitatea mare a ionilor acestora de a forma combinaţii complexe. Zn, Cd şi Hg formează ioni cu 18 electroni exteriori, ce au proprietăţi de polarizare mult mai pronunţate decât ionii metalelor alcalino-pământoase, de tipul gazelor rare. Din alt punct de vedere, energia de formare a ionilor Zn^{2+}, Cd^{2+} şi Hg^{2+} în stare gazoasă este foarte mare. Această valoare creşte în ordinea Zn < Cd < Hg şi explică faptul că mercurul este elementul din această grupă cu cea mai pronunţată tendinţă de a forma legături covalente.

Pentru Zn sunt destul de stabili în soluţie complecşii cu apa, hidroxo-derivaţii şi cei care conţin azot: amoniacaţii, amminele.

Puţin caracteristici pentru Zn sunt complecşii cu liganzi cu sulf. Din cadrul complecşilor de tipul sărurilor duble, destul de stabile sunt şi cianurile de forma: $K_2[Zn(CN)_4]$. În complecşii de tipul sărurilor duble numărul de coordinaţie al Zn este 3 sau 4 iar în complecşii formaţi cu liganzi neutrii ce conţin oxigen sau azot 4 sau 6.

Capacitatea Cd de a forma complecşi se apropie de cea a Zn. Complecşii cu liganzi CN^-, $S_2O_3^{2-}$, I^-, au constanta de stabilitate mai mare decât cei de Zn şi mai mică decât cei de Hg. Acido-complecşii cu ioni coordinaţi de clor, brom, iod, tiocianat, cian şi cu NH_3 ai Hg^{2+} sunt mai stabili decât cei de Zn^{2+} şi de Cd^{2+}. Acest lucru se vede din valorile constantelor totale care, de fapt, rezultă din constantele diferitelor trepte de disociere parţială.

Scanned with OKEN Scanner

Stabilitatea mai mare, care rezultă din valorile constantelor totale, se datoreşte de fapt stabilităţii mai mari a legăturii a două grupe coordinative (a moleculei Hg Hal_2, a ionului $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$).

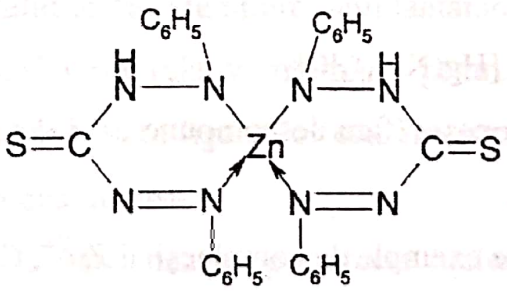
Tendinţa mare dea forma legături coordinative cu un pronunţat caracter covalent reiese şi din afinitatea mercurului pentru liganzi ce conţin sulf (tiosulfat, tiouree, etc.), în timp ce la cadmiu şi zinc este mai pronunţată această tendinţă cu adenzi oxigenaţi. O particularitate a ionului Hg^{2+}, este acţiunea sa polarizantă foarte puternică, care determină desfăşurarea foarte uşoară a "amido-reacţiei".

Toate elementele grupei 12 au toţi orbitalii d complet ocupaţi, de aceea ele vor forma combinaţii complexe prin orbitalii exteriori hibridizaţi.

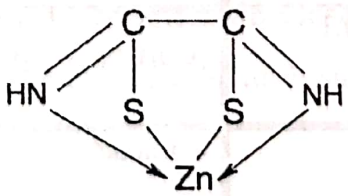
Astfel, în complecşii tetracoordinaţi sunt implicaţi orbitalii hibrizi sp^3, iar în complecşii hexacoordinaţi sunt implicaţi orbitalii hibrizi sp^3d^2.

Combinaţiile complexe ale zincului şi cadmiului cu liganzi care conţin sulf sunt destul de mult studiaţi, pe de o parte pentru importanţa biologică, iar pe de altă parte din cauza utilizării ditiocarbamaţilor, de exemplu $[Zn(S_2CNR_2)_2]$, ca acceleratori în vulcanizarea cauciucului şi ca antioxidanţi.

Mulţi complecşi ai zincului sunt utilizaţi în chimia analitică pentru recunoaşterea lui , ca de exemplu ditionatul de zinc de culoare roşie.



sau rubeanatul de zinc , de culoare alb-gălbuie:



Scanned with OKEN Scanner

Mercurul

Ionul Hg^{2+} are o tendință de a forma combinații complexe mult mai mare decât ionul Hg_2^{2+}. Cei mai stabili complecși sunt cei formați cu liganzi care conțin atomi donori: halogeni, C, N, P, S. În complecșii formați , numerele de coordinare sunt 2 și 4 , mai rar 6 , dar se cunosc și câțiva tri- sau penta-coordinați. De remarcat legătura preponderent covalentă în toți complecșii.

Cu halogenii , mercurul formează , în funcție de concentrația ionilor halogenură, următoarele tipuri de complecși:

$$Hg\,X^{+} \leftrightarrow HgX_2 \leftrightarrow HgX_3 \leftrightarrow HgX_4^{2-}$$

De asemenea , halogenurile pot forma cu fosfinele sau arsinele terțiare combinații complexe de tipul:

$[HgX_2(R_3P)_2]$, $[(HgX_2)_2(R_3P)_2]$, $[(HgX_2)_3(R_3P)_2]$, $[(HgX_2)_4(R_3P)_2]$

Complecșii bi- și tri- nucleari sunt de tip II și III și conțin punte de hidrogen.

Se cunosc complecși tetraedrici cu oxoanioni , de exemplu:

$[Hg(SO_3)_2]^{2-}$, $[Hg(NO_3)_4]^{2-}$, $[HgOX_2]^{2-}$, $[Hg(NO_2)_2]^{2-}$

Din reacția NH_3 cu $HgCl_2$ în soluție apoasă aflată în prezența unei cantități mici de NH_4Cl , se obține un precipitat alb, cristalin de diclorură de diammin mercur(II).

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightarrow [Hg(NH_3)_2]Cl_2$$

Acest compus se topește (fara descompunere) și din acastă cauză s-a numit *precipitatul alb fuzibil.*

În tabelul 4.20 sunt date exemple de complecși ai Zn^{2+}, Cd^{2+} și Hg^{2+}

Tabelul nr. 4.20. Exemple de complecși ai Zn^{2+}, Cd^{2+} și Hg^{2+}

Elementul	**Zn**	**Cd**	**Hg**
Complex anionic	$Na_2[Zn(OH)_4]$ $[ZnCl_4]^{2-}$	$[Cd(CN)_4]^{2-}$, $[CdCl_4]^{2-}$	$K_2[HgI_4]$ $K_2[Hg(CN)_4]$
Complex neutru	$Zn(acac)_2$	$Cd(acac)_2$	

Scanned with OKEN Scanner

4.3. Lantanide

4.3.1 Prezentare generală

În prezent, pe baza datelor din literatura de specialitate, se poate afirma că atât numărul cât şi tipurile de combinaţii complexe ale lantanidelor sunt mult mai mici decât ale metalelor tranziţionale de tip d.

Comparând natura legăturii atom central-ligand şi proprietăţile generale ale compuşiilor de coordinaţie ai metalelor tranziţionale cu cele ale combinaţiilor complexe ale lantanidelor se observă că aceste se diferenţiază foarte mult.

Deosebirile care apar în privinţa comportării generale a combinaţiilor complexe provenite de la cele două tipuri de metale tranziţionale *d* respectiv *f* sunt determinate esenţial de particularităţile electronice şi sterice ale atomilor centrali respectivi.

Sunt enumerate mai jos câteva dintre proprietăţile caracteristice lantanidelor, importante din punctul de vedere considerat :

– ecranarea orbitalelor 4*f* şi a electronilor care le ocupă de către octetul $5s^2 5p^6$ faţă de interacţia cu ligandul, ceea ce determină ca acestea să nu mai fie disponibile pentru formarea legăturilor , şi ca urmare în sistemele considerate se realizează legături nedirecţionale cu caracter electrostatic considerabil;

– datorită faptului că fiecare dintre ionii lantanidelor în diferitele lor stări de oxidare (Ln^{2+}, Ln^{3+}, Ln^{4+}) este relativ voluminos pentru specia respectivă , atracţia electrostatică manifestată asupra liganzilor este micşorată şi tăria legăturilor astfel formate este, de asemenea, redusă.

Există unele dovezi bazate pe efecte nefelauxetice, motivând astfel posibilitatea unor interacţiuni de tip covalent.

Ţinând cont de aceste particularităţi ale ionilor lantanidelor se poate concluziona că aceştia aparţin acceptorilor de clasă „a" în clasificarea Ahrland-Chatt-Daviess, sau acizilor tari în clasificarea lui Pearson.

Scanned with OKEN Scanner

Se confirmă astfel, tinând cont şi de datele experimentale, că majoritatea combinaţiilor complexe ale acestor elemente conţin în special liganzi cu atomi donori micşti oxigen şi azot.

Există puţini complecşi numai cu atomi donori azot iar numărul complecşilor care conţin liganzi cu alţi atomi donori este foarte mic.

Este important de ştiut ca că prin dizolvare combinaţia respectivă nu mai poate fi recuperată, unele combinaţii complexe modificându-şi astfel compoziţia sferei de coordinare .

Această comportare este o consecinţă a faptului că molecula de apă şi ionul hidroxil sunt liganzi deosebiţi de caracteristici pentru ionii lantanidelor. Ionul OH^- este mai preferat decât molecula de apă. În soluţie apoasă orice ligand intră în competiţie cu cantităţi mari de apă pentru poziţiile de coordinare, ceea ce limitează într-o mare măsură tipurile de combinaţii complexe izolabile.

Moleculele de apă coordinate pot fi substituite numai de liganzi puternici, în general agenţi de chelatare, care formează combinaţii complexe suficient de stabile pentru a putea fi izolate. Astfel se deduce că în soluţie apoasă pot exista ca entităţi numai specii formate cu liganzii cei mai caracteristici, deci cu stabilitate mare.

Combinaţiile complexe care sunt formate cu liganzi polidentaţi sunt mult mai numeroase decât toţi ceilalţi complecşi. Aceasta este o consecinţă a faptului că procesul de complexare conduce la specii mult mai stabile decât acelea realizate cu liganzi având aceeaşi atomi donori dar monodentaţi care conduc la structuri nechelate.

Acest mod de comportare al combinaţiilor complexe ale lantanidelor conduc la concluzia că din multe puncte de vedere acestea se aseamănă mult mai mult cu combinaţiile metalelor alcalino-pământoase Ca^{2+}, Sr^{2+} şi Ba^{2+} decât cu acelea ale metalelor tranziţionale.

Pe baza scăderii razei ionice a lantanidelor cu numărul atomic şi în condiţiile unei interacţii electrostatice lantanid-ligand, este de aşteptat ca

Scanned with OKEN Scanner

stabilitatea relativă a combinaţiilor complexe ale acestor elemente cu un ligand dat să crească cu numărul atomic.

S-a dedus din valorile constantelor de formare ale combinaţiilor complexe ale lantanidelor cu diverşi liganzi că pentru ionii tripozitivi ale acestor elemente mai uşoare (de la La^{3+} la Eu^{3+} sau Gd^{3+}) acestea cresc regulat cu descreşterea razei independent de ligandul utilizat.

Aceasta este în acord cu interpretarea care indică interacţii cation-ligand predominant electrostatice.

S-a constatat că pentru combinaţiile complexe ale lantanidelor mai grele variaţia constantelor de stabilitate este mult mai complexă şi pare să fie dependentă de natura ligandului folosit.

Ca o consecinţă a volumului ionic relativ mare al lantanidelor este realizarea în combinaţiile lor complexe a unor numere de coordinaţie mai mari decât şase. S-a stabilit din datele experimentale privind structura combinaţiilor complexe că numerele de coordinare ale atomilor centrali ai lantanidelor sunt: 6, 7, 8, 9, 10 şi 12 dintre care octacoordinarea este cea mai caracteristică pentru ionii lantanidelor grele .

Pentru numerele de coordinare mari posibilităţile de izomerie geometrică sau optică sunt de asemenea mari. Totuşi din determinările experimentale privind structura cristalină nu s-a stabilit decât un aranjament molecular.

Numărul de coordinare 6 este întâlnit în reţeaua clorurilor MCl_3 cu volum mic situate spre sfârşitul seriei (Dy–Lu).

Spre deosebire de metalele de tip *d* la care numărul de coordinare este 6 fiind asociat cu o geometrie octaedrică, la lantanide se constată frecvent geometrie de prismă trigonală.

Numerele de coordinare 10 şi 12 sunt caracteristice mai ales complecşilor în care ionul azotat este ligand bidentat ca de exemplu în $[Ce(NO_3)_5]^{2-}$ (n.c.=10) şi $[Ce(NO_3)_6]^{3-}$ (n.c.=12).

Tendinţa de complexare a unui cation M^{n+} este favorizată de raza ionică mică şi sarcina mare.

Scanned with OKEN Scanner

Dintre anionii anorganici cea mai mică tendinţă de complexare o prezintă ClO_4^-.

Pentru anionii monovalenţi ordinea tendinţei de complexare este:

$F^- >> Acetat^- > NO_3^- > Cl^- > Br^- > I^- > ClO_4^-$, iar pentru cei polivalenţi:

$EDTA^{4-} > HPO_4^{2-} > Citrat^{2-} > Tartrat^{2-} > oxalat^{2-} > SO_4^{2-}$.

Un acid tare este un reactiv de complexare slab şi invers un acid slab complexează mult mai puternic.

Tendinţa de complexare a anionilor anorganici cei mai întâlniţi este în ordinea:

$PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^- > ClO_4^-$.

4.3.2. Numere de coordinaţie şi geometria coordinării atomilor centrali

Saturarea sferei de coordinare a atomului central poate apărea în două situaţii datorită efectelor: de ordinul întâi şi de ordinul doi. Când liganzii de dimensiuni mici cum este de exemplu apa sau anionul clorură se coordinează la un atom central de metal, numărul de coordinare este determinat de efectul de respingere dintre liganzi numit efectul de ordinul întâi. Potrivit acestui efect complecşii $[LnCl_6]^{3-}$ şi $[Ln(H_2O)_9]^{3+}$ sunt exemple în care efectele de ordinul întâi determină numărul de coordinare şase respectiv nouă.

Efectul de ordinul al doilea este determinat de volumul mare al moleculelor care conţin atomi donori şi care limitează din această cauză numărul de asemenea molecule în jurul atomului central. De exemplu în complecşii $Ln[CH(SiMe_3)_2]_3$ şi $[Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3(Ph_3PO)]$ sfera de coordinare a atomului central permite un număr limitat de liganzi datorită volumelor acestora.

Numărul de coordinare 2 este rar întâlnit. De exemplu: $Eu[C(SiMe_3)_3]$.

Numărul de coordinare 3 este întâlnit în LnX_3 în care X = un grup voluminos ca de exemplu $-N(SiMe_3)_3$, $-CH(Si_3)_2$ în care Ln = La, Pr, Nd, Sm, Lu, $Ln[N(SiMe_3)_2]$, Ln fiind toate lantanidele, $Ln(OR)_3$ unde R = 2,6-$Bu_2tC_6H_3O$

(Ln = Ce, Er, etc).

Numărul de coordinare 4 este rar întâlnit ca de exemplu în compuşii: $Ln[N(SiMe_3)_2]_3(Ph_3PO)$, $[Ln(NPh_2)]$, $[Li(thf)_4]$ [Ln(2,6-dimetilfenil)$_4$], $[Li(THF)_4]$

Scanned with OKEN Scanner

$[Ln(CH_2SiMe_3)_4]$ (Ln = Er, Tb, Yb). Aceşti compuşi au structură tetraedrică. În aceşti complecşi numărul de coordinare este limitat de efectul steric de ordinul doi.

Şi numărul de coordinare cinci este foarte rar întâlnit ca de exemplu în compuşii: $Ln[N(SiMe_3)_2]_3[NCMe]_2$ $[N\{P(SiMe_3)_2\}_3(thf)_2]$. Aceşti compuşi au structuri triunghiulare bipiramidale.

Numărul de coordinare 6, deşi nu este caracteristic lantanidelor, se întâlneşte la unii complecşi ca de exemplu: $Cs_2Li[LnCl_6]$ în care Ln = La-Lu. Aceşti compuşi prezintă structură de elipsoid cu anioni $[LnCl_6]^{3-}$ pe structuri cubice. Această geometrie s-ar putea datora efectului de ordin întâi ce se manifestă între cei şase anioni Cl^-. Totuşi în unii compuşi apare heptacoordinaţie $[LnCl_7]^{4-}$.

Se cunosc şi alţi compuşi în care atomii centrali de lantanid au coordinaţia 6 ca de exemplu: $[LiL_3]$ $[Ln(CH_3)_6]$ în care L = $MeOCH_2CH_2OMe$ sau $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$, Ln = La-Sm, Gd-Lu şi dicetonaţi ai liganzilor voluminoşi ca de exemplu $[Lu(ButCOCHCOBu^t)_3]$, Ln = Tb-Lu.

Structuri octaedrice au complecşii tiocianaţi: $(Bu_4N)_3[Ln(NCS)_6]$ în care Ln = Pr-Yb.

Sunt cunoscuţi şi complecşi octacoordinaţi tot cu NCS: $[MeN]_5[Ln(NCS)_8]$benzen (Ln = La-Dy) sau heptacoordinaţi tot cu NCS^-.

Cei mai mulţi complecşi ai lantanidelor au atomii centrali cu numerele de coordinare 7, 8, 9 şi în mai mică măsură 10 şi 12.

Referitor la numărul de coordinaţie s-au elaborat numeroase lucrări în care se justifică nu numai comportarea curentă a atomilor ci şi excepţiile în structura unor compuşi ce implică numere de coordinare neaşteptate.

Dacă liganzii sunt „voluminoşi'' se pot constata coordinanţe foarte mici, ca de exemplu 2 la Co(II) sau 3 la lantanide .

Lucrările teoretice de ansamblu asupra coordinanţei 8 au făcut obiectul a numeroase articole . Hibridizarea la coordinanţa 8 a constituit obiectul mai multor lucrări printre care .

Scanned with OKEN Scanner

S-au propus scheme de hibridizare în care participă orbitali *s*, *p* şi *d*. La asemenea numere de coordinaţie s-a sugerat şi implicarea orbitalilor *f* în hibridizare.

S-au aplicat teoria câmpului cristalin şi câmpului liganzilor pentru interpretarea unor proprietăţi în funcţie de simetria de octacoordinare.

Scindarea orbitalilor *d* în câmp cristalin respectiv cristalizarea în acest câmp au fost folosite pentru explicarea unora dintre însuşiri, în special stabilitatea complecşilor octacoordinaţi. Simetria de octacoordinare este determinată atât de orbitalii care se stabilizează cât şi de orbitalii care se implică în hibridizare.

În privinţa geometriei de octacoordinare pentru forma poliedrelor au fost propuse multe metode, fără a avea mai întâi date experimentale suficiente. Astfel, de exemplu cubul ca poliedru de complexare atribuit unor complecşi izolaţi nu s-a dovedit a corespunde realităţii.

În 1971 s-a semnalat primul complex anionic monomer cubic aproape perfect: $[N(C_2H_4)]_4[U(NCS)_8]$. Legăturile U–NCS sunt liniare după axele ternare ale cubului.

În complexul $Pr(NO_3)_4$ se realizează coordinarea pentru anioni azotat în jurul atomului central (fig.4.23)

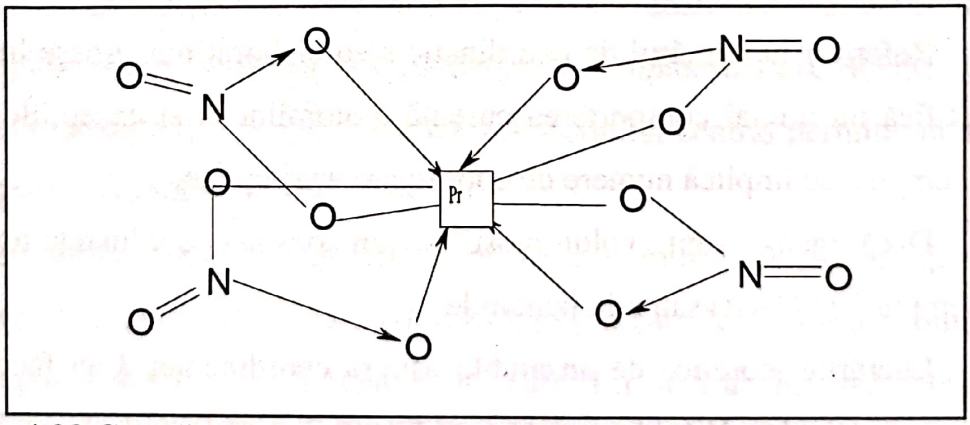


Fig.4.23.Coordinarea a patru anioni azotat în jurul atomului central Pr(IV).

Azotatul unui lantanid coordinează azotatul din sarea de trifenil-benzil-fosfoniu formând $Ln(NO_3)_4^-[C_6H_5–CH_2–P(C_6H_5)_3]^+$.

Scanned with OKEN Scanner

Din spectrele de absorbţie în vizibil ale unor ioni de lantanide şi anume din tranziţiile hipersensibile s-a ajuns la concluzia că aceşti ioni cu coordinanţa 9 şi 8 se află în soluţii diluate ca $Ln(H_2O)_8^{3+}$ şi în soluţii mai concentrate coordinaţi cu anioni . Trecerea de la coordinananţa 9 la 8 este favorizată cu creşterea numărului de ordine a lantanidului.

Dimetilsulfoxidul se coordinează şi el în cantitate tot mai mică la perclorat: $(ClO_4)_3Ln[OC(CH_3)N(CH_3)_2]$ pentru Ln = Ln–Nd, n=8 însă 7 şi 6 moli revin la lantanidele mai grele. Dimetilformamida se comportă asemănător la complexare .

Scăderea numărului de coordinaţie cu numărul de ordine al lantanidului se observă şi la complexarea cu tributilfosfat: $(NO_3)Ln[OP(O–n–C_4H_9)_3]$.

Lantanidele uşoare au coordinanţa 8 şi 9 iar cele grele 7 cu liganzii de extracţie tri–n–butil–fosfat.

Oxizii fosfinelor şi arsinelor terţiare funcţionează ca liganzi faţă de azotaţii lantanidelor. În aceşti complecşi se realizează coordinanţele 9 şi 10 alături de 8. Formularea pentru complecşii octacoordinaţi este redată cu două grupe azotat bidentate: $(ONO_2)_2\ Ln[OP(C_6H_5)_3]_4NO_3$.

4–Picolin–N–oxidul complexează cationi lantanidici octacoordinaţi: $[Ln(ONC_5H_4CH_3)_8]^{3+}$.

Acidul α–picolinic formează săruri cu lantanidele în care funcţionează bidentat. N–Oxidul său este monodentat $Ln(ONC_5H_4COO)_3$.

În condiţii total anhidre sărurile lantanidelor coordinează etilendiamina în acetonitril ca solvent formând $Ln(en)nX_3$ n=3, 4 $X= NO_3^-, ClO_4^-, Br^-$.

Simetria dodecaedrică de coordinare este o formă frecventă pentru ceriu.

Lucrări preparative au dus la obţinerea a numeroşi complecşi în care ligandul monodentat se fixează la ceriu în număr de opt moli dacă anionul sării este Cl^-, ClO_4^- NO_3^- şi ligandul este dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfoxidul, etilen sau 1,3–propilen–ureea şi N–metil–γ–butirolactama: $CeL_8(ClO_4)_3$, $CeL_8(NO_3)_3$, $Ce[OC(NHCH_2)_2]_8Cl_3$.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă anionul sării este azotatul sau clorura, cationul reţine numai 4 moli ligand, 4 puncte coordinative fiind completate de azotat: $CeL_4(NO_3)_3$, L= $OP(C_6H_5)_3$, $OAs(C_6H_5)_3$, $OS(C_6H_5)_3$.

Ureea se complexează în raport de 6 moli la un ion din clorura anhidră de ceriu (III): $Ce[OC(NH_2)_2]_6Cl_3$ în care coordinanţa ionului de metal poate fi 9 sau mai puţin , după câţi atomi de clor nu se coordinează la acesta sau dimpotrivă să fie mai mare de 9 dacă în realitate nu este monomer. Difenilformamida se reţine tot în raport de 6 moli: $Ce[OCNH(C_6H_5)2]_6(ClO_4)_3$.

Acizii organici α–hidroxilaţi formează de asemenea tetrakis–anioni: $Ce[HOCH_2COO]^-_4(ClO_4)_3$ şi $Ce[HOCH(CH_3)COO]_4^-$.

Complexonii tetradentaţi coordinaţi la ceriu în raport molar de 2:1 sunt cu mare probabilitate octacoordinaţi la ionul metalic ca şi în cazul citraţilor şi tartraţilor .

Acidul hidroxietilendiamino–triacetic formează o sare neutră cu Ce(III) cu două molecule de apă în care cationul este octacoordinat.

Este posibilă octacoordinanţa ceriului (III) şi în unele săruri cu apă de cristalizare ca de exemplu: $Ce(IO_3)_3 \cdot 2H_2O$, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $BaCe(CO_3)_2F$, $[Ce(CO_3)_4]^{5-}$ [215 -219]. Şi ceriul în stare de oxidare IV formează numeroşi complecşi de simetrie antiprismatică: $Ceacac_4$ şi dodecaedrică de exemplu $Cedbm_4$ (dbm=dibenzilmetan)

Hexafluorocerat de amoniu $(NH_4)_2CeF_6$ este alcătuit din lanţuri polimerice de anioni în care ceriul este coordinat dodecaedric însă $(NH_4)_2CeF_7 \cdot 2H_2O$ este alcătuit din unităţi anionice dimere dodecaedrice de $[Ce_2F_{14}]^{6-}$.

Se cunosc şi alţi complecşi anorganici ai Ce(IV) printre care:

$No_6[Ce(CO_3)_5] \cdot 12H_2O$

peroxoceraţi: $K_4CeO_2(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $[H_2N=C(NH_2)_2]_3KCeO_2(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ şi $[H_2N=C(NH_2)_2]_4CeO_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ (n=0 şi 1) .

Se cunosc şi complecşi ai Ce(IV) cu amine: $[O_2SO_2]_2Ce[NH_2–R]_4$ cu R=H, CH_3, C_2H_5, $CH_3(CH_2)_3$ in care ceriul este octacoordinat .

Ceriul (IV) este octacoordinat şi în complexul cu ligandul N,N'–etilen–bis salicilidenamina .

Scanned with OKEN Scanner

Structura complecşilor de ceriu este în marea lor majoritate ca ai La(III) şi Pr(III).

Complecşii praseodimului au în marea lor majoritate structură dodecaedrică pentru octacoordinanţă. Prezentăm doar câteva exemple în acest sens:

$\{Pr[OC(NHCH_2)_2]_8\}Cl_3$;$(H_2O)_2Pr[ON(C_2H_5)_3]_6[Cr(NCS)_6]$;

$\{Pr[OC(NHCH_2)_2]_8\}(NO_3)_3$.

Fosfinoxizii şi arsenoxizii se coordinează la azotatul de (NO_3)în care doi anioni se leagă chelatic: $(NO_3)_2Pr[OP(C_6H_5)_3]_4NO_3$. În aceşti compuşi se pot forma şi complecşi în care Pr(III) are n.c.= 9 sau chiar 10, dacă şi al treilea anion este legat mono sau bidentat.

Trifenil-arsin-oxidul se comportă similar: $Pr(NO_3)_3[OAs(C_6H_5)_3]_2(C_2H_5OH)$, $Pr(NO_3)_3[OAs(C_6H_5)_3]_3$, $Pr(NO_3)_3[OAs(C_6H_5)_3]_4$.

Inelele chelatice cu 4 atomi, pe lângă azot, formează carbonatul, cloracetatul şi diizobutil-ditio-carbamatul în următorii complecşi: $[Pr(CO_3)_4]^{3-}$;

$[F_2Pr\ (CO_3)_3]^{5-}$; $Pr(CO_3)_4K_5\cdot 3H_2O$.

Trei inele chelatice cu 4 atomi împreună cu unul pentaatomic se realizează în complecşii: $Prdipy(NO_3)_3$, $Pr[CH_3\text{-}xClxCOO]_3L$, x=1-3, L=ophen , dmophen , dphophen .

Probabil că inelele chelatice de acest fel se formează şi la formarea triacetatului hidratat$[PrAc_3]\cdot 1{,}5H_2O$ posibil formă polimeră.

Tetrakis-chelaţii cu inele pentaatomice sunt cunoscuţi în următorii compuşi:

$Pren_4X_3$ în care X= Cl^-, Br^-, NO_3^-, ClO_4^- ;

$Pr[ophen]_4(ClO_4)_3$, $[Pr(C_2O_4)_4]^{4-}$.

Chelaţi β-dicetonici cu cicluri de 6 atomi formează acetilocetona, benzil-trifluorocetona şi hexafluorocetona în compuşii: $Prophen(acac)_3$, $Pracac_3\cdot 3H_2O$. Chelaţi β-dicetonici reacţionează cu etilendiamina şi formează complecşi . Bazele Schiff formează numeroşi chelaţi de praseodim .

Tiocianatul complex cristalizat cu etanol are atomul central Pr(III) octacoordinat: $K[Pr(NCS)_4(C_2H_5OH)]$. Şi complecşii cu acizii organici ai Pr(III) sunt octacoordinaţi: tetrakispicolinat , tris-fenoxiacetatul hidratat de Pr(III) .

Scanned with OKEN Scanner

Numărul de coordinaţie 8 pentru Pr(III) este cel obişnuit însă nu e singurul.

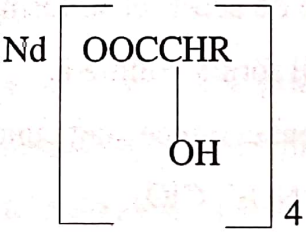
Compuşii neodimului au în marea lor majoritate structură antiprismatică şi dodecaedrică. Geometria antiprismatică se atribuie dihidratului tis-acetilacetonatului de neodim Nd $acac_3 \cdot 2H_2O$, însă poliedrul respectiv poate fi privit şi ca prismă trigonală +2 sau dodecaedru ambele deformate. Octacoordinanţa dodecaedrică a Nd(III) se întâlneşte în $[NdCl_2 \cdot 6H_2O]Cl$.

Octacoordinanţa Nd(III) se întâlneşte în numeroşi complecşi printre care şi în acvacomplecşii: $[NdCl_2(H_2O)_6]Cl$, $Nd[(O=C(NH_2)_2]Cl_3$, $\{NdCl_2[O=C(NH_2)_2]_2I_6\}Cl$, $Nd[O\ S(CH_3)_2]_8ClO_4$, $Nd(NO_3)\ [OS(CH_3)_2]_4NO_3$, $[NdL_8](ClO_4)_3$ în care $L=OS(CH_2)_4$, $OSe(CH_3)_2$, $4–CH_3C_5H_4NO$, $Nd\{OP[O(CH_2)_3\ CH_3]\}_3$.

Uneori apa completează coordinanţa la 8 ca în compuşii:$Nd(CH_3COO)_3 \cdot 1.5H_2O$ [2], $\{Nd[NH_3CH_2COO]_3(H_2O)_2]Cl_3H_2O$.

Chelaţii cu inele pentaatomice ale unor liganzi bidentaţi se regăsesc în tetrakis-complecşi cu: etilendiamină, 1,2-propilendiamina, 1,10 fenantrolină, piramidon, tropolonă: $Nden_4X_3$, X= Cl^-, Br^-, ClO_4^- , $Ndpn_4X_3$, $Ndophen_4\ ClO_4$.

α-hidroxiacizii pot forma fie inele tetraatomice numai cu grupele carboxil, fie în care se implică hidroxilul olic:



Cicluri hexaatomice se formează şi în cazul chelaţilor cu β-dicetonele ca de exemplu în cazul $[Ndacac_3(H_2O)_2] \cdot nH_2O$, n=0 [253], n=1 .

O mare curiozitate o prezintă tricoordinarea Nd(III) cu bis-(trimetil-silil)amina $Nd\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$.

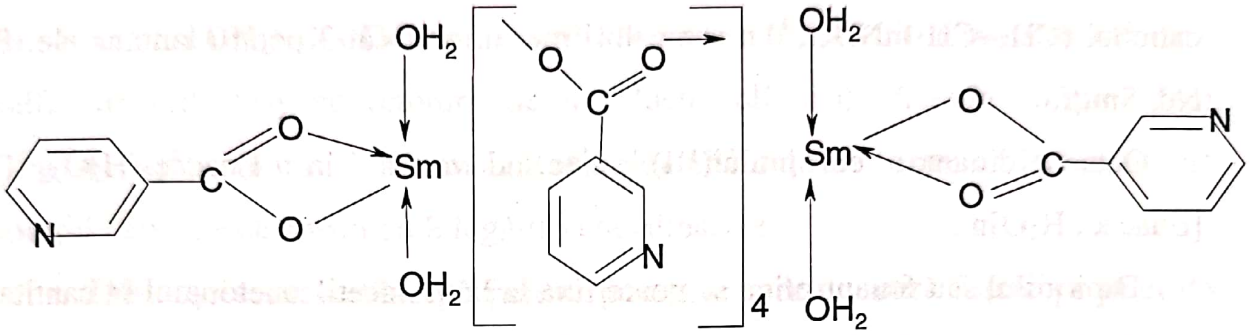
Samariul(III) formează numeroşi complecşi analogi cu ai lantanidelor precedente însă unii din ei conţin mai puţini liganzi.

Scanned with OKEN Scanner

Acizii dicloro si dibromofosfinici formează inele octoatomice in complecsi de Nd (III) .

Deşi dimetilsulfoxidul se fixează în percloratul de Sm în proporţie de 7 moli, aceasta nu dovedeşte heptacoordinanţa acestui element cu certitudine $Sm[OS(CH_3)_2]_7(ClO_4)_3$.

Nicotinatul de samariu are structură de dimer:



Carbonaţii de Sm(III) sunt chelaţi anionici cu cicluri tetraatomice: $[Sm(CO_3)_4]^{5-}$. Se cunoaşte şi hidroxotetrakis carbonat, probabil cu coordinaţie 9 .

Inele pentaatomice se formează cu etilendiamină, N-nitrozofenilhidroxilamină în compuşii: $Smen_4X_3$ $X= Cl^-, Br^-, NO_3^-, ClO_4^-$, [Ophen]Sm[cupferon]$_3$.

Cu β-dicetonele samariul formează cicluri hexaatomice în numeroşi compuşi .

Samariul(III) formează numeroşi complecşi cu liganzi organici .

Europiu(III)l formează numeroşi complecşi cu structură dodecaedrică şi în mai mică măsură antiprismatică.

Se cunosc foarte mulţi complecşi în care anionii se fixează chelatic bidentat la Eu(III), completarea coordinanţei până la 8 asigurând-o unii liganzi neutri. Exemple de asemenea complecşi sunt: $\{Eu(NO_3)_2[OP(C_6H_5)_3]_4\}NO_3$, $\{Eu(NO_3)_2[OAs(C_6H_5)_3]_4\}NO_3$.

Dacă anionul sării este mai puţin bazic toate punctele de coordinaţie se ocupă de ligand ca ăn cazul: iodură, perclorat şi hexafluoratfosfat: $Eu[OP(C_6H_5)_3]_8X_3$ $X= I^-, ClO_4^-, PF_6^-$.

Percloratul de Eu(III) complexează cu numeroşi liganzi monodentaţi:

$\{Eu[OS(CH_2)_4]_8\}(ClO_4)_3$;

Scanned with OKEN Scanner

$Eu[OSe(CH_3)_2]_8(ClO_4)_3$.

Anionul CO_3^- formează carbonato-complecşii: $[Eu(CO_3)_4]^{5-}$, $[Eu\ (CO_3)_4]Na_5$.

S-a obţinut o sare analoagă cu diizobutil-ditiocarbamat:

$Eu\{SSCN[CH_2-CH(CH_3)_2]\}_4HN(C2H5)_3$.

S-a constatat că stabilitatea sărurilor cu acelaşi anion este mai mică dacă în cationul $(CH_3-CH_2)nNH_{4-n}^+$, n are valori mai mici decât 3 pentru lantanidele: Pr, Nd, Sm, Eu .

Octacoordinanţa europiului(III) este dovedită în $Euacac_3(H_2O)_2$ şi $[Euacac_3 \cdot H_2O]n$.

Dipiridilul sau fenantrolina se poate fixa la la tris-acetiloacetonatul în cantitate de 1 mol pentru a completa coordinanţa europiului(III) la opt: $Euacac_3L$ în care L= dipy , ophen .

4.3.3. Tipuri principale de liganzi ce coordinează cu ionii lantanidelor

Apa ca ligand

Apa este ligandul comun al tuturor ionilor lantanidelor

Numărul de coordinare al Ln^{3+} $[Lm(H_2O)_n]^{3+}$ este considerat a fi 9 pentru primele lantanide (La-Eu), respectiv, 8 pentru ultimele (Dy-Lu), metalele intermediate prezintă amestec de de specii cu aceste numere de coordinare . Speciile cu 9 legături coordinative sunt atribuite structurilor prismatice triunghiulare cu trei feţe acoperite (tricapped), iar speciile cu opt legături coordinative corespund coordinării antiprismatice.

O cantitate considerabilă de date spectroscopice au condus la această concluzie. De exemplu, spectrele în vizibil al ionilor $Nd^{3+}(aq)$ şi $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$ in bromura de neodim solidă sunt foarte asemănătoare unul cu celalalt şi diferite de cele ale ionilor Nd^{3+} în medii cu 8 legături coordinative.

În corelaţie cu stadiile de difracţie de neutroni şi raze X, indicând in soluţie n = 8,9. Similar, studiile de difracţie de neutroni indică n ~ 8,5 pentru Sm^{3+} (aq) si 7,9 pentru Dy^{3+} (aq) şi Lu^{3+} (aq). Studiile de luminiscenţă in solutie

Scanned with OKEN Scanner

sugereaza valori ale lui n de 9,0; 9,1; 8,3 si 8,4 pentru Ln (aq), (Ln = Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dg^{3+}.

Săruri hidratate

Acestea se prepara usor prin reacţia oxidului sau carbonatului de lantanidă cu acid. Sărurile de anioni necoordinativi cristalizează cel mai adesea ca săruri $[Ln(OH_2)_9]X_3$ (X, de exemplu bromura, triflat (trifluorometansulfonat), sulfat de etil, tosylate (clorură de 4 toluen sulfonil)). Aceştia conţin ionul $[Ln(OH_2)_9]^{3+}$, chiar şi în cazul lantanidelor ultimele în serie, unde predomină soluţiile apoase de specii cu 8 legături coordinative.

Distanţele lantanidă-apă pentru poziţiile care acoperă feţele prismei de la vârfuri sunt diferite. In serie de la La la Lu, distanţa Ln-O scade de la 2,62 la 2,5 Å pentru cei trei oxigeni care acoperă feţele, dar se schimbă mult mai abrupt de la 2,52 la 2,29 Å pentra cei şase oxigeni din vârfuri. Din contră, in sărurile percloratii sunt $[Ln(OH_2)_6](ClO_4)_3$, atomii centrelor sunt hexacoordinati (fig.4.24) iar speciile cu opt legături coordinative (fig.4.25) pot fi întâlnite la specii precum $[Er(OH_2)_8](ClO_4)_3 \cdot (dioxan) \cdot 2H_2O$, $[Eu(OH_2)_8](V_{10}O_{28}) \cdot 8H_2O$, şi ca ioni $[Gd(OH_2)_8]^{3+}$ încapsulaţi într-un inel de eter coroană. Mulţi dintre aceşti compuşi prezintă reţele alcătuite pe baza legăturilor de hidrogen, un factor care influenţează evident solubilitatea şi deci compusul izolat (separat).

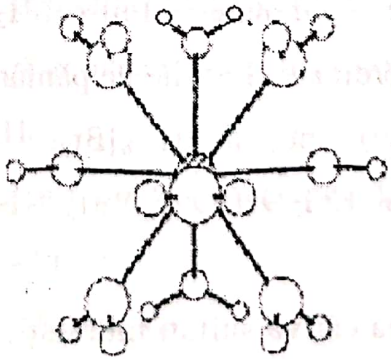


Fig.4.24. Structura ionului naonoacvolantonida

Scanned with OKEN Scanner

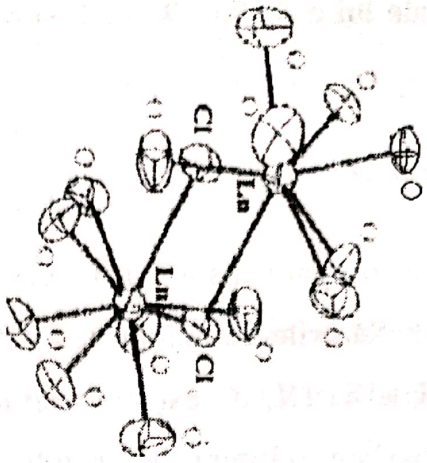


Fig.4.25 Structura cationului dimeric $[(H_2O)_7LnCl_2Ln(H_2O)_7]^{4+}$

Când anionii pot coordina, se obţine o varietate largă de specii. Unele exemple vor fi prezentate în continuare.

Dintre nitraţi, $[Ln(NO_3)_3\cdot(H_2O)_5]$ (Ln = La, Ce) prezinta lantanide cu 11 legaturi coordinative în timp ce la $[Ln(NO_3)_3\cdot(H_2O)_4]$ (Ln = Pr-Yb, Y) de regulă sunt 10 legături coordinative, şi au fost caracterizaţi doi hidraţi conţinând specii $[Lu(NO_3)_3\cdot(H_2O)_3]$ cu 9 legături coordinative; în general, în complecşii de lantanidă, o grupare de nitrat coordinata este aproape întotdeauna bidentata.

Clorurile şi bromurile de La şi Ce, $LnX_3\cdot 7H_2O$, sunt dimerice $[(H_2O)_7Ln(\mu\text{-}X)_2Ln(OH_2)_7]X_4$ (X=C1, Br), în timp ce $LnCl_3\cdot 6H_2O$ (Ln=Nd-Lu) prezintă ioni antiprismatici $[LnCl_2(OH_2)_6]^+$.

Dintre bromurile hidratate, $LnBr_3\cdot 6H_2O$ (Ln = Pr-Dy) sunt $[LnBr_2(OH_2)_6]Br$, octocoordinate clorurile de pământuri rare mai grele; iar $LnBr_3\cdot nH_2O$ (Ln = Ho-Lu) sunt $[Ln(OH_2)_8]Br_3$.

Structurile iodurilor $LnI_3\cdot 9H_2O$ şi $LnI_3\cdot 8H_2O$ implică de asemenea ioni aqua puri.

Există de asemenea câţiva sulfaţi hidrataţi, în care atât apa cât şi sulfatul sunt legate de metal, de obicei cu 9 legături coordinative. Tiocianaţii există ca molecule $Ln(NCS)_3(H_2O)_6$ (Ln=La-Dy) şi $Ln(NCS)_3(H_2O)_5$ (Ln = Sm-Eu).

Scanned with OKEN Scanner

Acetaţii, spre deosebire de acetaţii metalelor tranziţionale precum Cr^{III}, Fe^{III} şi Ru^{III}, nu adoptă structuri oxocentrate M_3O. În schimb, $[Ln(OAc)_3 \cdot 1{,}5(H_2O)]$ (Ln=La-Pr) au structuri cu lanţuri cu punţi acetat legate transversal. $[Ln(Oac)_3 \cdot H_2O)]$ (Ln = Ce-Pr) prezintă structuri polimerice unidimensionale cu punţi acetat; iar $[Ln(OAc)_3 \cdot 4H_2O]$ (Ln=Sm-Lu) sunt dimeri cu punţi acetat.

Adăugarea de ioni oxalat într-o soluţie de ioni de lantanidă produce precipitarea cantitativă a oxalatului. Acest procedeu este utilizat în analiza cantitativă clasică a lantanidelor, deoarece prin aprindere sunt convertiţi în oxid.

Sărurile clorură, bromură, bromat, perclorat, nitrat, acetat şi iodură sunt toate solubile în apă, sulfaţii sunt greu solubili, iar fluorurile, carbonaţii, oxalaţii şi fosfaţii sunt insolubili.

Alcooli şi fenoli

Ca liganzi pot funcţiona alcoolii şi fenolii mono şi polivalenţi. Ei se pot coordina ca atare solvând cationul unei sări sau se pot deprotona odată cu coordinarea formând alcoxizi după natura radicalului hidrocarbonat.

Alcooli. Săruri cu alcool de solvatare

O metodă foarte comodă de obţinere a unor săruri solvatate cu etanol este aceea de dizolvare a sărurilor hidratate in ester ortoformic. Hidroliza cu apă din sare duce la formarea etanolului care ia locul apei din acvocomplex. Săruri hexahidratate au fost astfel transformate in săruri „hexaetanolate" .

S-au preparat săruri cu etanol de cristalizare de la toriu şi unele lantanide, in care se pare, după compoziţie că ar avea metalul octacoordinat.

$ThCl_4 \cdot 4ROH$: $R = C_2H_5$, $n\text{-}C_4H_9$.

Metanolul şi propanolul ar putea da săruri asemănătoare .

$K[Ln(NCS)_4(C_2H_5OH)_4]$: Ln = Pr, Nd

$M^I[Eu(NCS)_4(C_2H_5OH)]$: M^I = K, Rb, Cs

Acetilacetonaţii unor lantanide cristalizează cu metanolul, etanolul sau cu alcooli cu mai mulţi atomi de carbon.

Scanned with OKEN Scanner

Sărurile alcoolilor, alcooxizii pot forma structuri cu coordinanţa 8. Cationii monovalenţi formează tetrameri în formă de cuşcă cubică deformată tetraedrică tetrapiramidat $[(CH_3)COM^I]_4$ M^I = K, Rb, Cs şi $(ROTl)_4$

R = C_2H_5, n- C_3H_7 .

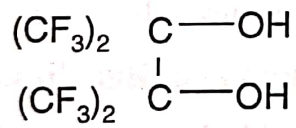
Unele lantanide (La, Pr, Nd) formează izopropilaţi şi terţ-butilaţi din care se pot obţine chelaţi cu ester acetil-acetic care mai păstrează şi anionul alcoxid: $(RO)_nLn(CH_3COCHCOOC_2H_5)m$: R = i-C_3H_7, terţ-C_4H_9 n = 9, m = 2 şi n = 2, m = 1.

În stare cristalină sunt polimeri şi ar putea avea coordinanţa mare chiar 8 sau mai mult.

Poliolii, ca etilenglicolul pot complexa cu uşurinţă ioni ai lantanidelor, dar şi ai altor metale .

Sărurile chelatice ale etilenglicolului s-au preparat de la mai multe metale care conţin şi alţi liganzi. Ti(IV) , Pb(II) şi ioni ai lantanidelor se numără printre ele. Ionii de mobiu, tantal sau osmiu formează cu uşurinţă etilenglicolaţi .

Pierderea celor doi protoni se petrece cu mare uşurinţă dacă α-glicolul conţine radicali puternic electronegativi ca de pildă, perfluor – pinocolul:



al cărui anion bivalent este un bun ligand bidentat.

Până în prezent s-au preparat numeroşi anioni bischelatici [Ni, Cu, Zn] şi trischelatici [Al, Fe(III)] dar există posibilitatea formării anionilor tetrakis-chelatici cu ioni ca Zr(IV), Hf(IV), Th, U(VI) sau chiar ioni ai lantanidelor.

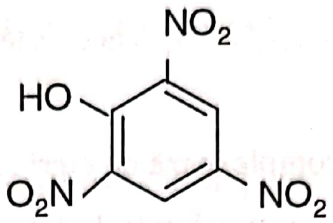
Nitrofenolii şi halogenonitrofenolii conosc un număr mare de săruri, adesea cu multă apă de cristalizare, săruri în care este probabilă o coordinanţă mare, printre care şi 8.

Sunt foarte multe exemple, printre care şi complexul care provine de la acidul picric : $C_6H_3O_7N_3$

$M(C_6H_3O_7N_3)\cdot 8H_2O$ M = Sm [306], Yb

Scanned with OKEN Scanner

Acidul picric: 2,4,6 – trinitrofenol se în apă dizolva solvenţi organici. Prin încălzire explodează. Are formula:



Eteri ciclici

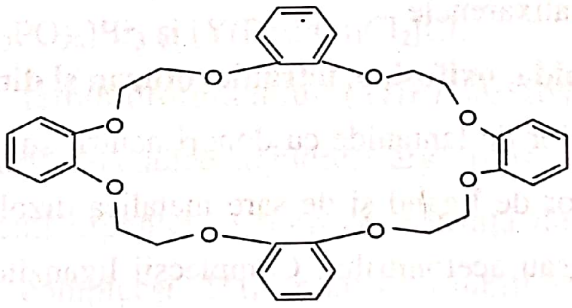
Eterii simpli nu reacţionează cu ionii lantanidelor.

Eterii ciclici se pot coordina pentru completarea coordinanţei mai ales tetrahidrofuranul $(CH_2)_4O$ care formează aducţi $MX_4[(CH_2)_4O]_2$ M = Zr, Hf şi unele lantanide

Dioxanul poate complexa coordinanţa la 8 în tris-β-dicetonaţii lantanidelor $[O(CH_2CH)_2O]M[RCOCHCOR']_3$ M = Y, Eu

Dacă se coordinează şi apă, dioxanul este legat în reţea probabil numai prin legături de hidrogen:

$(H_2O)Ln(acac)_3 \cdot 0{,}5[O(CH_2CH)_2O]$



Acest ligand dibenzo (18)-corona(6) formează complecşi cu foarte mulţi cationi printre care La^{3+}, Ce^{3+} etc.

Spre deosebire de metalele alcaline, lantanidele nu formează rapid complecşi de eter coroană în soluţie apoasă, datorită considerabilei energii de hidratare a ionului Ln^{3+}. Aceşti complecşi sunt totuşi, rapid sintetizaţi în solvenţi neapoşi.

Deoarece au fost făcute multe studii cu complecşi azotat de lantanidă, numerele de coordinare sunt adesea mari. Astfel 12 legături coordinative sunt

Scanned with OKEN Scanner

intâlnite la $La(NO_3)_3$(18-coroană-6), 11 legături coordinative în $La(NO_3)_3$(15-coroană-5), iar 10 coordinări sunt găsite în $La(NO_3)_3$(12-coroană-4). Alţi complecşi izolaţi includ $Nd(18\text{-coroana-6})_{0,75}(NO_3)_3$ care este de fapt $\{[Nd(18\text{-coroană-6})(NO_3)_2^+]\}_3[Nd(NO_3)_6]$.

Alte săruri de lantanide complexează cu eteri coroană; mici coroane precum 12-coroană-4 dau complecşi 2:1 cu perclorati de lantanidă, deşi complecşii 2:1 nu sunt obţinuţi cu azotati lantanidă, unde anionul poate coordina rapid.

Complecşii de clorură de lantanidă includ adesea apă în sfera de coordinare. Astfel complexul cu formula $ErCl_3$(12-coroană-4)$\cdot 5H_2O$ de fapt conţine 9 coordinări de cationi $[Er(12\text{-coroană-4})(H_2O)_5]^{3+}$ în timp ce $NdCl_3$(18-coroană-6)$\cdot 4H_2O$ este $[Nd(18\text{-coroană-6})\ Cl_2(H_2O)_2]^+(Cl^-)\cdot 2H_2O$. În mediu de MeCN/MeOH, 15-coroană-5 reacţionează cu clorura de neodim pentru a forma complecşi cu ionii $[Nd(OH_2)_9]^{3+}$ şi $[NdCl_2(OH_2)_6]^+$ legaţi prin legături de hidrogen de eterul coroană fără nici o legătură directă Nd-eter coroană. Prin electrocristalizare se obţine [Nd(15-coroană-5)Cl_3] fără apă. Lantanidele complexeaza de asemenea cu polieteri liniari neciclici precum glime şi cu alte macrocicluri, cum ar fi calixarenele .

Hexametilfosfamida, oxifosine, tetrahidrofuran şi dimetilsulfoxid.

Complecşii sărurilor de lantanide cu donori neutrii sunt în general obţinuţi prin amestecarea soluţiilor de ligand şi de sare metalică dizolvată într-un solvent neapos precum etanolul sau acetonitrilul. Complecşii liganzilor precum oxizii de fosfină şi arsină au fost primii complecşi de acest tip studiaţi în detaliu. Cea mai bine definită serie implică hexametilfosforamida [$HMPA(Me_2N)_3PO$] drept ligand; se obţin două serii în care stoechiometria este menţinută de-a lungul seriei, $Ln(HMPA)_6(ClO_4)_3$ şi $Ln(HMPA)_3Cl_3$ cu confirmarea structurală pentru $[Nd(HMPA)_6](ClO_4)_3$ şi mer-$Ln(HMPA)_3Cl_3$ (Ln = Pr, Dy, Yb). Separat de sinteza obişnuită care implică ligandul şi sarea metalică din etanol, astfel de complecşi pot fi de asemenea obţinuţi printr-o sinteză "one-pot" care conduce la izolarea nona-coordinată $Ln(HMPA)_3(NO_3)_3$, hepta-coordinată $La(HMPA)_4(NCS)_3$ şi $La(HMPA)_4Br_3$.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

$$Ln \xrightarrow[\text{toluen, caldura}]{Nh_4X/HMPA} Ln(HMPA)_nX_3 \ (X = NO_3,\ n = 3;\ X = Br, NCS,\ n = 4)$$

Complecşi ai Ph_3PO şi Ph_3AsO, deşi bine cunoscuţi, trebuiesc studiaţi în detaliu. Grupele fenil voluminoase exercită efecte sterice la distanţă, deşi permit câtorva liganzi de acest tip să coordineze cu un ion metalic, ca în $[La(Ph_3PO)_5Cl](FeCl_4)_2$ şi $[Ln(Ph_3PO)_4Cl_2](CuCl_3)$, ambii având doi nitraţi bidentaţi şi unul monodentat, rezultând lantanide nona-coordinate; $Lu(Ph_3PO)_4(NO_3)_3$ este de fapt $[Lu(Ph_3PO)_4(NO_3)_2]NO_3$ cu 8 coordinaţii. 9 coordinaţii apar la $Eu(Ph_3AsO)_3(NO_3)_3$. Pe de altă parte, cu un ligand voluminos, lantanul dobândeşte coordinare 10 în $La(Ph_2MePO)_4(NO_3)_3$. „Solventul" este coordinat în $Ln(Ph_3PO)_2(NO_3)_3(EtOH)$ (Ln = Ce-Eu), de asemenea nona-coordinat. $Ln(Ph_3PO_4)(OTf)_3$ (OTf = CF_3SO_3) conţin ioni $[Ln(Ph_3PO_4)(OTf)_2]^+$; pentru La şi Nd, este bidentat iar unul monodentat, în timp ce pentru Er-Lu ambii triftalaţi sunt monodenţaţi. Câţiva complecşi au fost caracterizaţi structural, printer care $[Y(Me_3PO)_6]Br_3$ şi $[Y(Ph_3PO)_4Cl_2]Cl$.

Complecşii tetrahidrofuranului (THF) au fost studiaţi în detaliu în ultimii ani. Clorurile metalice anhidre, larg folosite în sinteze, sunt relativ insolubile în solvenţi organici în timp ce usurinţa de înlocuire a moleculelor THF instabile în complecşi THF relativ solubili, fac din acestea reactivi sintetici mai utili. Câteva tipuri de complecşi au fost caracterizate, incluzând $[LaCl_3(THF)_4]$ (7coordinati); $LnCl_3(THF)_{3,5}$, $[LnCl_2(THF)_4]^+[LnCl_4(THF)_2]^-$, care conţin atât lantanide hepta, cât şi hexa coordinate (Sm şi Eu); şi octaedrice $[LaCl_3(THF)_3]$, (Yb şi Lu).

Alţi complecşi care au fost studiaţi includ $Nd(THF)_4Br_3$ şi $Yb(THF)_4(NCS)$, ambele molecule pentagonale bipiramidale hepta-coordinate cu doi halogeni axiali (în general adoptate pentru sistemele LnL_4X_3). Complecşii

de tiocianat ai primelor lantanide, $[Ln(THF)_4(NCS)]$, sunt dimeri cu doi tiocianaţi punte care formeaza 8 coordinări.

Complecşii de azotat $Pr(THF)_4(NO_3)_2$ şi $Yb(THF)_3(NO_3)_3$ au fost caracterizaţi, precum şi iodurile $LnI_3(THF)_4$ [Ln = Pr] şi $LnI_3(THF)_{3,5}$ [Ln = Nd, Gd, Y], ultimele fiind $[LnI_2(THF)_5][LnI_4(THF)_2]$, analog cu unele cloruri.

Alt exemplu de contracţie de lantanidă, verificată prin cristalografie, constă în complecşii de azotati de lantanidă cu sulfoxid de dimetil (DMSO). Primele lantanide formează $Ln(DMSO)_4(NO_3)_3$ [Ln = La-Sm], 10-coordinati, în timp ce metalele grele formează $Ln(DMSO)_3(NO_3)_3$ (Ln = Eu-Lu, Y).

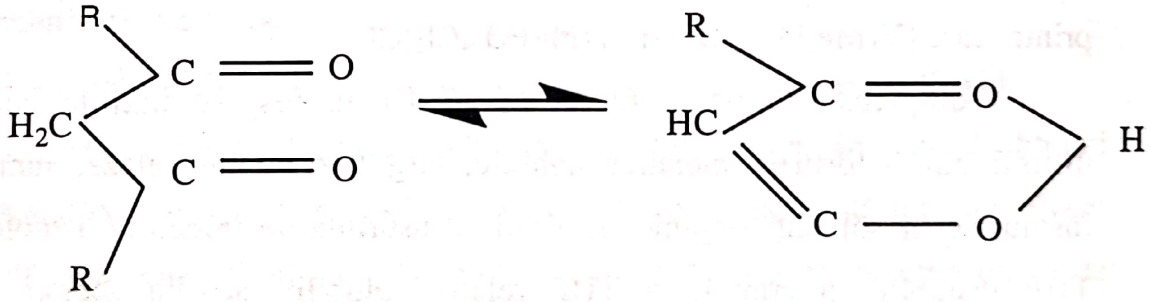
Combinaţii carbonilice

Aldehidele şi cetonele simple nu sunt liganzi prea importanţi pentru chimia compuşilor coordinativi.

Lantanidele formează chelaţi neînsemnaţi cu salicilaldehida

Combiaţii β-dicarbonilice

β-dicetonele pot forma complecşi cu numeroşi cationi metalici, datorită formei enolice:



β – dicetona β – ceto - enol

Structuri octacoordinate se realizează în tetrakis-chelaţii anionici ai lantanidelor şi în tetrakis-chelaţii neutrii cu unele metale tetravalente $[(RRpdn)_4Ln]^-$ şi $(RRpdn)_4M^{IV}$.

Tris-chelaţii neutrii ai lantanidelor coordinează obişnuit câte doi moli de ligand monodenţat sau un mol de ligand bidenţat pentru a se atinge coordinanţa opt.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăţile spectrale ale chelaţilor cu lantanidele au făcut obiectul unor cercetări privind utilizarea lor ca laseri în fază lichidă .

Chelaţii β-dicetonici formează obiectul unui număr de lucrări de luminiscenţă a acestor compuşi ce se pot utiliza în materiale laser lichide.

Studiul spectrelor de emisie , studii magnetice ca şi determinări de structură sunt toate axate pe folosirea în special a tetrakis-chelaţilor octacoordinaţi ai unor lantanide, ca materiale laser lichide. Coordinarea este considerată drept factor major al proprietăţilor urmărite.

Geometria de coordinare este discutată pe echilibrul

dodecaedru $\rightleftharpoons$ antiprismă

în care pentru tris-chelaţi se ocupă 6 puncte de chelat iar două puncte de coordinare sunt ocupate de solvent. Tetrakis-chelaţi nu mai au nevoie de solvent pentru completarea numărului de coordinaţie, octacoordinanţa însemnând saturaţie. Determinările de structură ale unor reţele ale chelaţilor lantanidelor arată că deşi aparent au NC = 6 pentru tris-chelaţi există un număr de coordinaţie "latent" în aceste reţele care este 8, rezultat prin polimerizare sau prin fixarea unui "extraligand" .

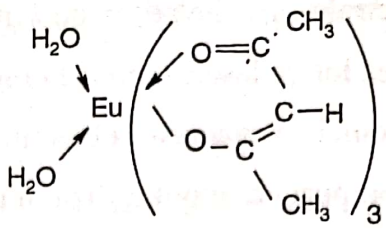
Tetrakis-chelaţii pot fi derivaţi de la acetilacetonă: $[Ln(acoc)_4]^-$ sau formulaţi în general: $Ln[RRpdn)^-Cs^+$.

Printre aceştia se numără chelaţii cu 2,4 decandionă, trifluoracetilacetonă, hexafluoracetilacetonă, 1,1,1 trifluoro 5,5 dimetil-hexandionă .

Structurile ambigue în soluţie se datoresc "nerigidităţii" sistemului chelatic.

Hidraţii unor tris-acetilacetonaţi sunt antiprismati, pătratici, moleculele de apă fiind în poziţie vecinale. De exemplu, coordinarea antiprismatică din trihidratul acetil acetonatului de europiu, Eu $acoc_3(H_2O)_2H_2O$ se poate considera şi ca prismatictrigonal +2.

Scanned with OKEN Scanner



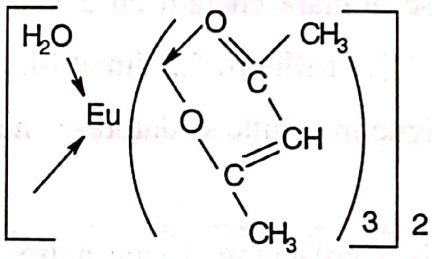
Cea de a treia moleculă de apă leagă aceşti chelaţi prin legături de hidrogen de dimeri.

Aceeaşi structură antiprismatică au şi următorii hidraţi:

$[acoc]_3Ln(OH_2)_2 \cdot nH_2O$ n = 0 şi Ln = La , Eu n = 1, Ln = Pr, Nd , Ho, lantanid

În ceea ce priveşte geometria de octacoordinare în aceşti complecşi se remarcă caracterul relativ al raportării poliedrului deformat la cel de referinţă. De exemplu coordinarea antiprismatică din trihidratul acetilacetonatului de europiu $[acoc]_3Eu(OH_2)_2]H_2O$ se poate considera şi ca prismatic-trigonală.

Antiprisma deformată care revine neodimului din tris-acetil acetonatul dihidrat $[acoc]_3Nd(OH_2)_2$ se poate considera şi o prismă trigonală sau dodecaedru deformat. Tetrahidratul analog de holmiu $[acoc]_3Ho(OH_2)_2 \cdot 2\ H_2O$ conţine holmiu coordinat dodecaedru cu 3 muchii ale poliedrului incluse în cele trei inele chelatice. Monohidratul tris-acetilacetonatului de europiu este polimer, realizând coordinaţie 8 în reţea. Dimerul este:



Pe lângă apa coordinată la ionul lantanidic care-i completează coordinaţia la 8 la cristalizare se pot reţine în reţea prin legături de hidrogen şi molecule de solvent organic: alcool, eteri, compuşi heterociclici .

Tris-acetilacetonaţii de lantanide anhidri sunt foarte probabil polimeri şi astfel octocoordinanţa să fie posibilă la generatorul de complex.

Scanned with OKEN Scanner

În locul celei de-a doua molecule de apă se pot coordina liganzi neutri bidentaţi care închid un al patrulea inel chelatic .

[L-L]Ln[ococ]3 : L-L = dipy, Ln = Sm, Eu, Tb şi L-L = open

Ln = Eu, Tb, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er şi Y .

S-a caracterizat şi un aduct al tris-acetilacetonatului de europiu cu un mol de 4, 7-disteril-fenontralina .

Cel de-al patrulea inel chelatic se poate închide cu un anion acetilacetonat, rezultând tetrakis acetilacetonat-lantanide $[Ln(acac)_4]^-$.

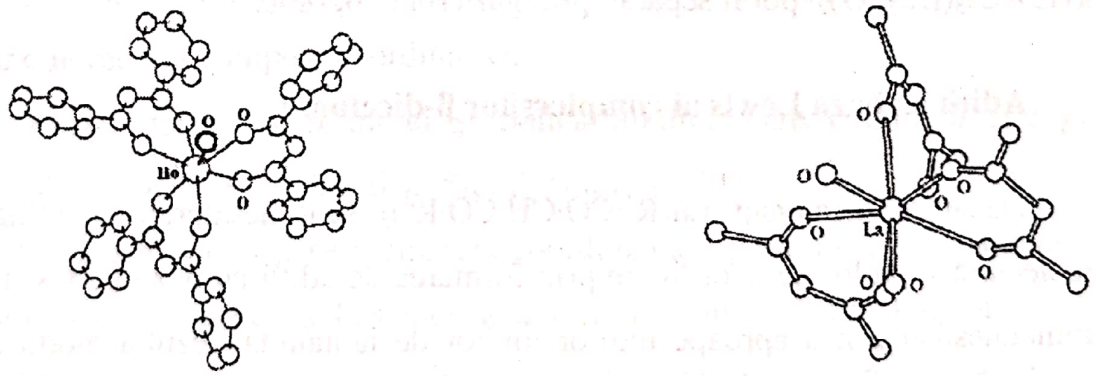
Tetrakis acetilacetonaţii neutrii formează unele lantanide şi actinide tetravalente.

Determinările de structură arată că toţi aceşti complecşi se află coordinaţi antiprismatic pătratic şi nu cubic cum a fost prezis : $Macac_4$ în care

M = Ce(IV) şi Np(IV).

Aceştia reprezintă o clasă impoartantă de compuşi cu o formulă generală $Ln(R'\cdot CO\cdot CH\cdot Co\cdot R^2)_3$. Acetilacetonaţii $Ln(acac)_3$ ($R^1 = R^2 = CH_3$) pot fi obţinuţi rapid dintr-o sare de lantanidă şi acetilacetonă prin adăugarea de hidroxid de sodiu:

$$LnX_3 + 3Na(acac) \rightarrow Ln(acac)_3 + 3NaX$$



(a) (b)

Fig. 4.26. (a) Structura $Ho(PhCOCHCOPh)_3(H_2O)$, (b) Structura $La(acac)_3(H2O)_2$

Aceştia cristalizează ca hidraţi $Ln(acac)_3\cdot(H_2O)_2$ (Ln==La-Ho, Y) şi $Ln(ACAC)_3\cdot(H_2O)$ (Ln, de exemplu Yb) deşi există tendinţa de a conţine şi apă de

Scanned with OKEN Scanner

reţea (Fig. 4.26.). Aceşti compuşi sunt dificil de dehidratat, chiar şi *in vacuum,* se descompun la încălzire, iar la hidratare la temperatura camerei tind să oligomerizeze la materiale nevolatile. Formează aducţii de bază Lewis precum $Ln(acac)_3(Ph_3acacPO)$ şi $Ln(acac)_3(PHEN)$(hepta- şi, respectiv, octa-coordinate).

Folosind grupe R voluminoase ($R^1 = R^2 = CMe_3$, de exemplu) se obţin complecşi dicetonaţi mai aglomeraţi care sunt mai uşor de utilizat; $Ln(Me_3{\cdot}CO{\cdot}CH{\cdot}CO{\cdot}CMe_3)_3$ [adesea abreviate $Ln(DPM)_3$ sau $Ln(TMHD)_3$] sunt monomeri în soluţie şi sublimează *in vacuum* la 100-200°C; în stare solidă sunt dimeri pentru Ln = La-Dy (NC 7) şi monomeri pentru Dy-Lu (CN 6) şi prezintă coordinare prismatică triunghiulară. Tind să se hidrateze rapid, formând aducţii (de exemplu $Ln(DPM)_3(H_2O)$ prismatici triunghiulari acoperiţi).

Complecşii de dicetonă fluorinată ($R^1 = CF_3$, $R^2 = CH_3$, L = TFAC; $R^1 = R^2 = CF_3$, L = HFAC; R^1 = ciclo-C_4H_3S, $R^2 = CF_3$, L = TTA; $R^1 = CF_3CF_2CF_2$, $R^2 = CMe_3$, L = FOD) sunt de asemenea importanţi. Din nou, complecşii iniţiali obţinuţi în sinteze sunt hidraţi care pot fi dehidrataţi *in vacuum.* Complecşii 2-thenoltrifluoroacetona $Ln(TTA)_3{\cdot}2H_2O$ sunt importanţi în extracţia solventului; adăugarea de oxizi de fosfină oferă o îmbunătăţire sinergica în extracţie datorită formării complecşilor de oxid de fosfină. Complecşii de oxid de fosfină ai HFAC, $Ln(HFAC)_3(Bu_3PO)_2$, pot fi separaţi prin gaz cromatografie.

Adiţii cu bază Lewis ai complecşilor β-dicetonat

Deoarece dicetonaţi $Ln(R^1{\cdot}CO{\cdot}CH{\cdot}CO{\cdot}R^2)_3$ sunt nesaturaţi coordinativ, îşi completează sfera lor de coordinare prin formarea de adiţii cu baze Lewis. Datorită paramagnestismului a aproape toturor ionilor de lantanidă, rezultă modificări ale rezonanţelor în spectrul NMR al oricărei molecule organice coordinate, iar aceasta inseamnă că aceşti complecşi erau în primul rând importanţi ca Reactivi Modificanţi NMR . Stoechiometria şi structura lor a fost în consecinţă cercetată în detaliu. Ambele adiţii 1:1 şi 1:2 sunt posibile, depinzând de factorii sterici atât ai complexului cât şi ai ligandului. Factorii de solubilitate ar putea de asemenea

Scanned with OKEN Scanner

însemna că cea mai abundentă specie dintr-o soluţie nu este cea care cristalizează. $Ln(fod)_3$ formează atât complecşi 1:1, cât şi 1:2 cu baze destul de voluminoase (de exemplu, 2,4,6-Me_3py). Din contra, mult mai voluminosul complex $Eu(dpm)_3$ formează adiţii solide $Eu(dpm)_3L_2$ atât cu piridina, cât şi cu $C_3H_7NH_2$, dar numai $Eu(dpm)_3L$ cu 2 metilpiridina care este mai voluminoasă. Studii amănunţite ale $Ho(dpm)_3$ au evidenţiat doar complecşi 1:1 cu liganzi cu necesităţi sterice (sterically demanding ligands), precum Ph_3PO, camfor şi borneol.

Structurile se cunosc în cazul unui număr de aceşti compuşi: astfel, ai compuşilor 8 coordinaţi, structura $Eu(acac)_3(phen)$ este antiprismatică pătratică, $Eu(dpm)_3(py)_2$ şi $Nd(tta)_3(PhPO)_2$ sunt dodecaedrice; 7-coordinata $Lu(dpm)_3$(3-picolină) este o prismă triunghiulară cu feţele acoperite şi $Eu(dpm)_3$(quiniclidine) un octahedron acoperit. Nona-coordinări se găsesc în $Eu(dpm)_3$(terpy) şi de asemenea în $Pr(facam)_3(DMF)_3$(facam=3-trifluoroacetil-D-camforat).

Speciile anionice de tipul $[Ln(R^1{\cdot}CO{\cdot}CH{\cdot}CO{\cdot}R^2)_4]^-$ sunt alte mijloace de obţinerea saturarea coordinative şi sunt foarte bine cunoscute, cum ar fi ionul antiprismatic $[Eu(Ph{\cdot}CO{\cdot}CH{\cdot}CO{\cdot}Ph)_4]^-$.

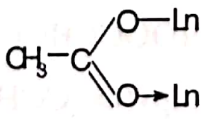
Acizi organici

Şi acizii caroxilici se manifestă ca liganzi în structuri octacoordinate generând numeroşi compuşi coordinativi.

Aceşti acizi pot fi mono şi policarboxilici, care conţin şi alte grupe funcţionale ca: halogen, hidroxil, carbonil, amino şi altele.

Cu aceşti compuşi se realizează coordinanţa 8 pentru cationul lantanid sau alt cation, dacă se formează 4 asemenea cicluri în complexul $(RCOO)_4Ln$.

De exemplu s-a dovedit formarea acestor compuşi de formulă $Ln(HCOO)_3{\cdot}2H_2O$ în care M = Er , Yb.

Structuri octacoordinate se obţin şi în $Ce(CH_3COO)_4$ în care se realizează grupări de  care asigură o coordinare antiprismatică +2 cu n.c. = 10

Scanned with OKEN Scanner

. Se cunosc însă numeroşi complecşi cu liganzi proveniţi de la acizii organici în care ionul de lantanid coordinează liganzi suplimentari pentru a realiza coordinaţia 8: $Ln(OOCCH_3)_3$ (ophen) .

În complexul $Ce(OOCCH_3)_3 \cdot 0,7H_2O$ atomul central Ce(III) este înconjurat de 8 atomi de O în formă de antiprismă pătratică uşor deformată, care conţine şi atomi de O de la H_2O.

Dintre acizii monocarboxilici, în afară de formic şi acetic mai sunt şi alţi acizi ca valerianic, izovalerianic şi în mai mică măsură alţii care complexează ionii lantanidelor şi formează complecşii: $Ln(n\text{-}C_4H_9COO)_n(OH)_2$ Ln = Dy, Ho, Er, n = 3.

Dintre acizii dicarboxilici, acidul oxalic se remarcă în mod deosebit ca ligand pentru ionii lantanidelor, ca de exemplu în complecşii:

$[Ln(C_2O_4)_4]^{4-}$, Ln = Ce(IV), Pr(IV)

Unii oxalaţi ai lantanidelor cristalizează cu apa: $Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot nN_2H_4 \cdot xH_2O$, Ln = Pr, n = 4-6, x = 6-10, n = 3,5-4, x = 6-10 şi n = 2,5-3, x = 8-10; Ln = Nd, n = 4-6, x = 6-10 .

Halogeno-acizii ca de exemplu, trifloroacetic formează complecşi micşti de formulă:

$Ln(OOCCF_3)$ $(hfacac)_2(H_2O)$ în care Ln = La-Lu

Acidul monocloroacetic formează tris-chelaţi cu lantanidele dacă acestea au şi un mol de ligand bidentat suplimentar pentru completarea coordinaţiei la 8, cum sunt αα-dipiridilul sau 1,10 fenontralina: $Ln(OOCCH_2Cl)_3$ dipy: Ln = Sm, Eu, Er , La, Ce, Pr, Nd, Dy şi $Ln(OOCCH_2Cl)_3$ophen Ln = Ce, Pr, Sm, Eu, Er, Dy, La, Nd .

Acidul dicloroacetic în prezenţă de dipiridil, fenantrolină şi derivaţi formează cu unele lantanide complecşi octacoordinaţi: $Ln(OOCCHCl_2)_3$ dipy: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Dy şi $Ln(OOCCHCl_2)_3$ophen Ln = Ce, Pr, Dy, La, Nd, Sm, Eu, Er .

S-au obţinut şi complecşi cu apa de cristalizare: $Ln(OOCCHCl_2)_3$ dipy H_2O Ln = Ce, Dy, Eu, Er sau cu alţi heterocicli: $Ln[4,4(C_6H_5)_2$ dipy$(OOCCHCl_2)_3]$,

Scanned with OKEN Scanner

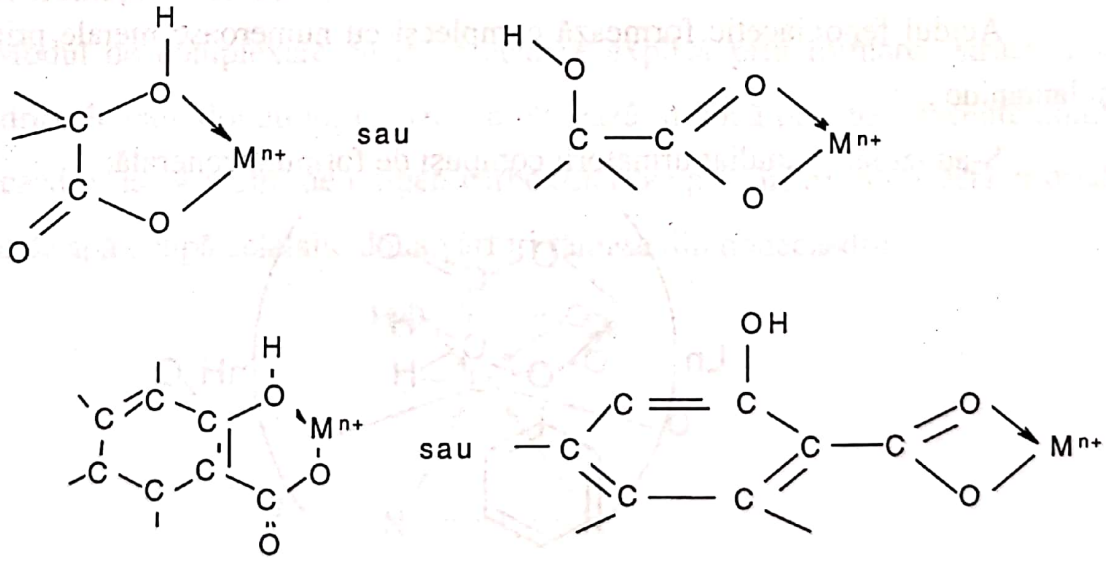
Ln = Nd, Sm, Eu, Dy, Er, $Ln(OOCCHCl_2)_3L$, Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Dy, Ln = dmophen, dphophen , 15-NO_2-ophen .

Tricloroacetaţii unor lantanide coordinează cu 1,10-fenantralina realizând structuri octacoordinate: $Ln(OOCCCl_3)_3$ophen cu Ln = Ce, Pr, Dy, Er, La, Nd, Sm, Eu .

S-au obţinut şi complecşi cu heterocicli omologi ca de exemplu: $Ln(OOCCCl_3)_3(4,4(C_6H_5)_2$ dipy cu Ln = Nd, Sm, Eu, Dy, Er şi $LnL(OOCCCl_3)_3$ cu Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Dy, L = dmophen, dphophen, 5- NO_2-ophen .

Hidroxi acizi

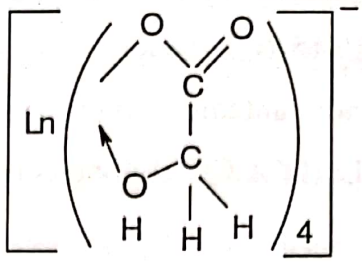
Hidroxi acizii cu gruparea OH în poziţia α pot forma cicluri chelate pentaatomice, iar acizii fenolici formează cicluri cu 6 atomi dacă hidroxilul se află în poziţia orto. Pentru complexarea lantanidelor în aceşti acizi există două posibilităţi de coordinare: cu sau fără participarea hidroxilului:



În general este preferată structura cu formarea ciclurilor penta, respectiv hexaatomice .

Există lucrări în care sunt studiaţi complecşi de formulă:

Scanned with OKEN Scanner

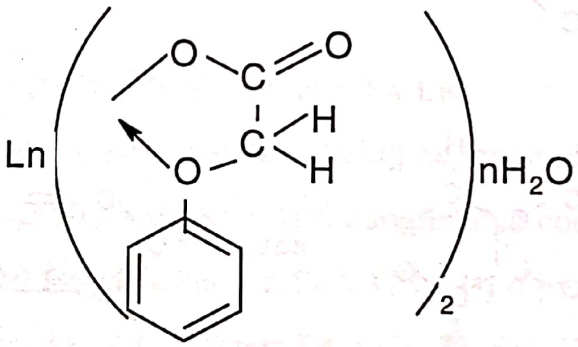


În stare cristalină se cunosc două serii de dihidraţi ai glicilaţilor de lantanide:

$Ln(RH)(R)(H_2O)\ H_2O$ cu R = OCH_2COO, Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu în care octacoordinanţa lantanidului este dodecaedrică deformată şi $Ln(HOCH_2COO)_3\ 2H_2O$, Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu care conţine două specii ionice, ambele cu lantanid octacoordinat dodecaedric: $[Ln(HOCH_2COO)_2(H_2O)_4]^+$ şi $[Ln(HOCH_2COO)_4]^-$, aceşti complecşi fiind legaţi între ei prin legături de hidrogen .

Acidul fenoxiacetic formează complecşi cu numeroase metale printre care şi lantanide .

S-au izolat şi studiat următorii compuşi de formulă generală:



cu M = La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb n = 2

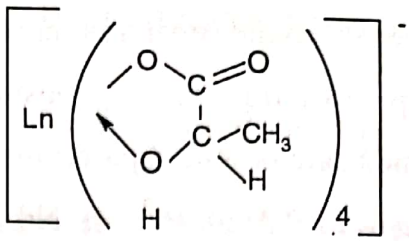
M = Pr, n = 1,5

M = Nd, n = 2,5

M = Dy, Ho, Er, Lu n = 3 [473 - 476]

Acidul lactic complexează lantanidele Ce, Pm, Eu cu formarea complecşilor de formulă generală:

Scanned with OKEN Scanner



Acidul etilendiamintetraacetic ($EDTAH_4$)

Acest acid poate funcţiona cel mult hexadentat

$CH_2N(CH_2COOH)_2$
|
$CH_2N(CH_2COOH)_2$

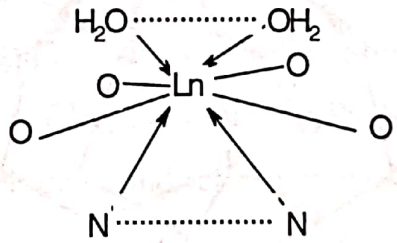
H_4L

şi pentru a realiza octacoordinanţa cu un lantanid se mai folosesc şi molecule de apă. Astfel se pot forma complecşi de formulă:

$M[LnL(H_2O)_2]\ 6H_2O$, Ln = Tb-Lu, $M = Na^+, K^+, NH_4^+$.

Lantanidele mai uşoare pot coordina 3 sau 4 molecule de apă pentru a se realiza coordinaţia 9 sau 10 .

Modul de complexare cu acest acid se explică prin formarea structurilor dodecaedrice în care doi atomi de azot se plasează în două puncte adiacente dintr-un dodecaedru, iar 4 atomi de oxigen carboxilici ocupă vârfuri din acesta şi două molecule de apă ocupă celelalte două vârfuri rămase din dodecaedru:



Aceşti complecşi nu sunt interesanţi numai datorită proprietăţilor lor chimice şi structurale, ci şi datorită faptului că deţin un rol important în istoria chimiei separării lantanidelor. Deşi ionii de lantanidă nu formează complecşi puternici cu liganzi N-donor, EDTA şi alţi acizi policarboxilici au de asemenea un număr de grupări carboxilat care coordinează cu ionul Ln^{3+}.

Scanned with OKEN Scanner

Primele experimente privind separarea lantanidelor au fost efectuate la scară de trasor folosind complecşi citrat, dar s-a constatat ca EDTA şi liganzii înrudiţi dau complecşi de lantanidă care produc separări mai bune la o scară mai mare, astfel log K pentru complecşii EDTA ai Pr^{3+} şi Nd^{3+}sunt 16,4 şi, respectiv, 16,61; diferenţa medie a lui K între lantanidele adiacente este $10^{0,4}$.

EDTA este un ligand hexadentat. Atât timp cât metalele tranziţionale pot de asemenea coordina o moleculă de apă pentru a forma complecşi precum $[Fe(EDTA)(H_2O)]^-$, nu este surprinzător că lantanidele formează complecşi cu mai multe molecule de apă legate. Stoechiometria complexului izolat depinde într-o oarecare măsura de contraion; de exemplu, 9 coordinări ioni $[Ho(EDTA)(H_2O)_3]^-$ sunt găsite în cristal când M = K, în timp ce 8-coordinări ioni $[Ho(EDTA)(H_2O)_2]^-$ sunt găsite când M = Cs. În general, primele lantanide formează $M[Ln(EDTA)(H_2O)_3]$, iar ultimele $[M(EDTA)(H_2O)_2]$.

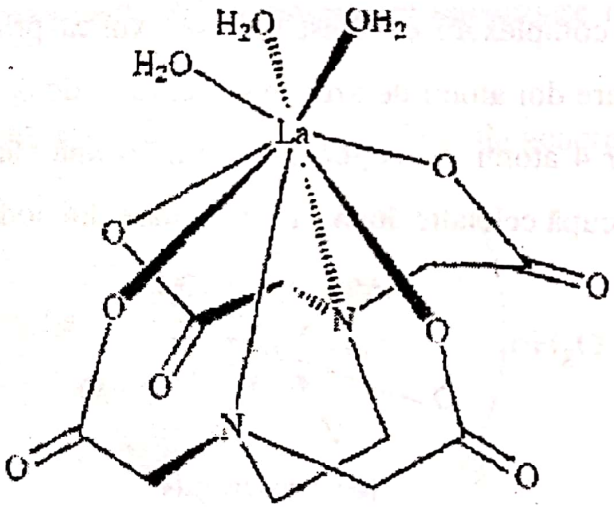


Fig.4.27. Structura $La(EDTA)(H_2O)_3^-$ (32)

Acidul dietilentriaminpentaacetic (H_5DTPA) este un ligand octadenţat (obţinut în practică) şi formează complecşi cu constante de stabilitate mai mari, de tipul $[M(DTPA)(H_2O)]^{2-}$.

Complecşii DTPA au constante de stabilitate mai mari decât ale complecsilor EDTA.

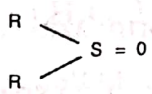
Scanned with OKEN Scanner

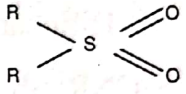
$[Ln(OH_2)_9]^{3+}(aq) + EDTA^{4-}(aq) \rightarrow [La(EDTA)(OH_2)_3]^{-}(aq) + 6H_2O$

$[Ln(OH_2)_9]^{3+}(aq) + DTPA^{5-}(aq) \rightarrow [La(DTPA)(OH_2)_3]^{2-}aq) + 8H_2O$

Sinteza şi studiul complecşilor gadoliniu ca agenţi potenţial de reprezentare a imaginii prin rezonanţă magnetică (MRI) este de un intens interes în acest moment.

Liganzi oxigenaţi ai sulfului cei mai importanti sunt:





RSO_2H RSO_3H sulfoxid sulfonă

Acid sulfinic acid sulfonic

R-radical aliphatic sau aromatic

Câte 8 moli de dimetil-sulfoxid coordinează percloratul lantanidelor: $Ln[OS(CH_3)_2]_8(ClO_4)_3$ Ln = La, Ce, Pr, Nd .

Lantanidele mai grele formează complecşi cu 7 sau 6 molecule coordinate ce arată scăderea numărului de coordinaţie în serie .

Anionii mai bazici cum ar fi: NO_3^-, Cl^- reţin mai puţin ligand pentru că şi anionii se coordinează la cationul lantanidic. Triclorurile sunt dimere prin punţi de Cl^- şi octacoordinanţa se asigură la câte 4 moli de dimetilsulfoxid:

$\{[(CH_3)_2SO]_4LnCl_2(-\mu-Cl)\}_2$ Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd

Acelaşi număr de moli de ligand reţin şi azotaţii:

$[(CH_3)_2SO]_4Ln(NO_3)$ Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd

în care coordinanţa s-ar putea realiza dacă un NO_3^- este bidenţat şi doi NO_3^- monodentaţi sau dacă doi sunt legaţi bidentat iar al treilea necoordinat la metal.

S-au preparat tris-β-dicetonaţi ai unor elemente din pământurile rare în care coordinanţa 8 se completează cu dihexil-sulfoxid:

$[(n\text{-}C_6H_{13})_2SO]_2M[RCOCHCOR]_3$ M = Y, Eu

$Ln[OS(CH_2)_4]_n(ClO_4)_3$ Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd

Scanned with OKEN Scanner

n = 8, Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Y

n = 7,5 Ln = Tm, Yb, Lu, N = 7

Dimetil-ditio-fosfinaţii de Zn şi Cd izostructurali conţin inele octaatomice .

Liganzi ce conţin atom donor S

Sulful considerat ca donor "uşor" nu este aşteptat să complexeze cu lantanidele pentru a forma complecşi cu stabilitate mare. Printre cei mai bine studiaţi dintre aceşti complecşi amintim doar unii dintre ei: ditiocarbamaţii, $Ln(S_2CNR_2)_3$ şi ditiofosfinaţii $Ln(S_2PR_2)_3$.

Ditiocarbamaţii formează complecşi octacoordinaţi ca de exemplu $Ln(S_2CNR_2)_3bipy$ (R = Me, Et) şi specii anionice $[Ln(S_2CNR_2)_4]^-$. Sunt cunoscuţi şi alţi complecşi din această categorie printre care $Et_4N[Eu(CNEt_2)_4]$ şi $Na[Eu(S_2CNEt_2)_4]$ au structură dodecaedrică distorsionată. Complecşii $Ph_4As[Ln(S_2PEt_2)_4]$ cu structură dodecaedru aproape perfectă şi $Ph_4P[Pr(S_2PMe_2)_4]$ antiprismatic pătratic. Complecşii $Ln[S_2P(cyclohexyl)_2]_3$
(Ln = Sm, Pr) prezintă geometrii prismatice triunghiulare.

Sunt cunoscuţi mulţi tiolaţi de la lantanide sintetizaţi în ultimii ani.

Liganzi organici cu azot

Este deosebit de interesant faptul că bis(trimetilsicil)amine dormează tris-amide cu lantanidele: $Ln\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$ Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Lu care sunt monomeri cu lantanid tricoordinat.

Aminele secundare ciclice ca piperidina pot forma aducţi similari:

$[(CH_2)_5NH]_2M[RCOCHCOR]_3$ M = Y, Eu .

$[(CH_2)_5NH]_2Eu[Ttfoc]_3$

Poliaminele închid inele chelatice. Cel mai studiat ligand este etilendiamina cuprinsă într-un referat de ansamplu cu 139 de referinţe .

Tetrakis-chelaţii formează etilendiamina în acetonitrili cu sărurile anhidre ale lantanidelor: $[Ln(en)_4]X_3$ X = NO_3^-, ClO_4, Cl^-, Br^- . Aducţi cu etilendiamină s-au izolat cu β-dicetone de europiu :

$[en]Eu[boc]_3$ şi $[en]Eu[dbm]_3$

Scanned with OKEN Scanner

Dietilen-triamina se coordinează la ionii lantanidelor din azotaţii acestora: $Ln(dien)_3(NO_3)_3$ cu atomul central nonacoordinaţi şi $\{[dien]_2Ln(OONO)\}(NO_3)_2$, în care lantanidul se află octacoordinat.

Tetraamina 2,2',2''-triamino-trietil-amina se coordinează în proporţie de 2 moli la un mol de perclorat de lantanid formând cationii octacoordinaţi $Ln[N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2(ClO_4)_3$ pe când azotaţii lantanidelor formează specii complexe în care şi anionul se coordinează la generatorul de complex. Hexatiocianaţii-cromaţii (III) de lantanide formează complecşi cu trietilaminoxid izolaţi ca dihidraţi: $Ln[ON(C_2H_5)_3]_6[Cr(NCS)_6]\cdot H_2O$, Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Y în care apa se află coordinată la lantanid, acesta fiind octacoordinat.

Alchilamide

Sililamidele volatile $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ sunt cele mai bine caracterizate alchilamide. Sunt obţinute prin reacţii de eliminare a sării într-un solvent precum THF:

$$LnCl_3 + 3\ LiN(SiMe_3)_2 \rightarrow 3LiCl + Ln[N(SiMe_3)_2]_3$$

Acestea sunt volatile *in vacuum* la 100°C şi se dizolvă în hidrocarburi; primii compuşi de lantanidă 3-coordinaţi care au fost caracterizaţi, prezintă geometrii 3-coordinate aglomerate datorită grupelor voluminoase $SiMe_3$. Acestea sunt piramidale în stare solidă cu unghiuri N-Ln-N în jur de 114° în loc de 120° cât ar fi fost de aşteptat pentru o structură plană, dar sunt evident plane în soluţie deoarece nu prezintă moment de dipol.

Scanned with OKEN Scanner

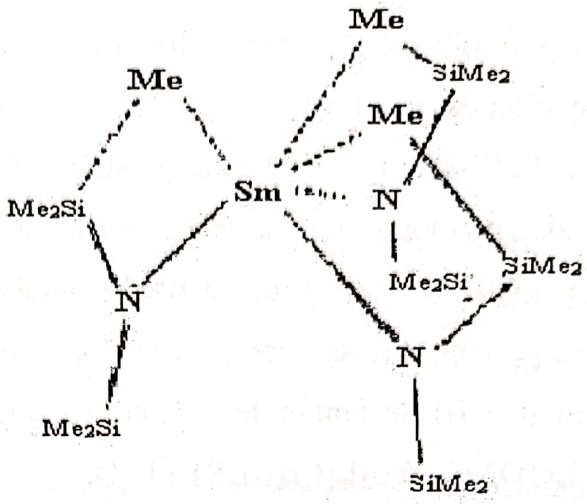


Fig. .4.28. Structura $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$

$Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ formează aducţii cu Ph_3PO_3 şi Ph_2CO 4-coordinati stabili; când se utilizează exces de oxid de fosfină, se obţin dimeri 5-coordinaţi cu punţi de peroxid. $Eu[N(SiMe_3)_2]_3$ formează aducţii cu Me_3PO atât 1:1, cât şi 1:2.

Folosind substituenţi achil mai puţin voluminoşi, s-au obţinut compuşi $[Ln(N(SiHMe_2)_2)_3(thf)_2]$ pentru La-Lu, Y. Aceştia prezintă structuri triunghiulare bipiramidale cu molecule thf axiale {scandiul analog este pseudo-tetraedral $Sc[N(SiHMe_2)_2]_3(thf)$}. Alte alchilamide complexate cu Ln, $Ln(NPr^i_2)_3$ (Ln = La, Nd, Yb, Y, Lu) sunt obţinute cu ligandul izopropilamidă mai puţin obstrucţionat; aceşti compuşi formează aducţii thf izolabili. Dimetilamidele simple nu pot fi obţinute, deoarece reacţia $LnCl_3$ cu $LiNMe_2$ formeaza $Ln(NMe_2)_3$. Utilizarea unei amide puternic fluorinate a permis sinteza $[Sm[N(SiMe_3)(C_6F_5)]_3]$.

Compusul neodim $[(\eta^6\text{-}C_6H_5Me)Nd\{N(C_6F_5)_2\}_3]$ prezintă o moleculă de toluen legată cu o geometrie deformată plan-scaun.

Scanned with OKEN Scanner

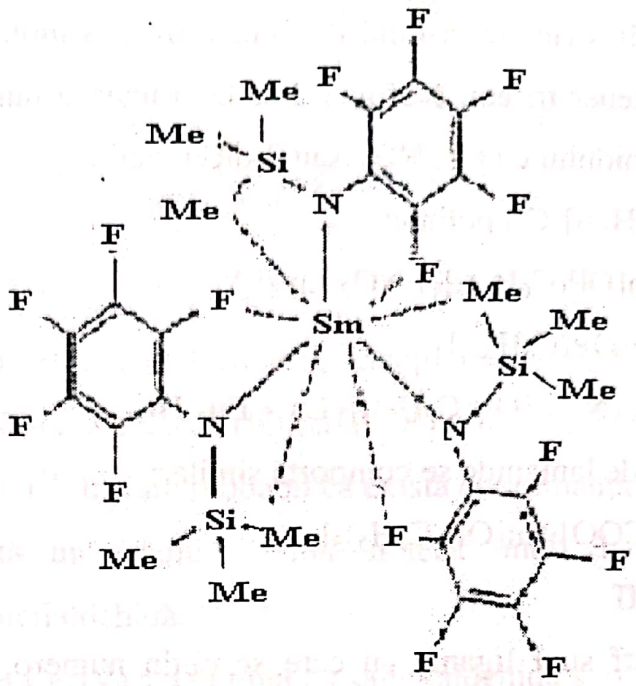
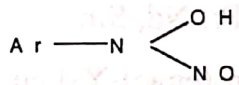


Fig. 4.29. structura $[Ln[N(SiMe_3)(C_6F_5)]_3]$.

Liganzi oxigenaţi ai azotului

Liganzii oxigenaţi ai azotului cu radicali organici derivă de la acizii azotos şi azotic şi hidroxil-amina:



RNO	RNO_2	
Nitrozoderivat	nitroderivat	N-nitrozo-aril-hidroxil-amină

Cei mai importanţi complecşi derivă de la N-nitro-fenil-hidroxil amină (sau cupferon).

Complecşii octacoordinaţi sunt: $[ophen]Ln[cupferon]_3$ Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb

Liganzi oxizi ai fosforului

Unii β-dicetonaţi de lantanide coordinează câte doi moli de trioctilfosfinoxid:

$[RCOCHCOR']_3Ln[OP(n\text{-}C_8H_{17})_3]_2$ Ln = Y, Eu, R = C_6H_5.

Scanned with OKEN Scanner

S-au pus în evidenţă cationi de lantanide cu 8 moli de trifenil fosfinoxid, dacă anionul partener trifenil fosfinoxid se coordinează numai pentru a completa coordinanţa lantanidului cu Cl^-, NO_3^- sau β-dicetonaţii:

$Eu[OP(C_6H_5)_3]_3Cl_3$ polimer

$\{(NO_3)_3Ln[OP(C_6H_5)_3]_4\}$ NO_3 Ln şi Y

$[Ttfoc]_3Eu[OP(C_6H_5)_3]_2$

$[Ttfoc]_2Ln$ $(NO_3)[OP(C_6H_5)_3]_2$ Ln = Eu, Tb

Salicilaţii de lantanide se comportă similar:

$[HOC_6H_4COO]_3Ln[OP(C_6H_5)_3]_2$

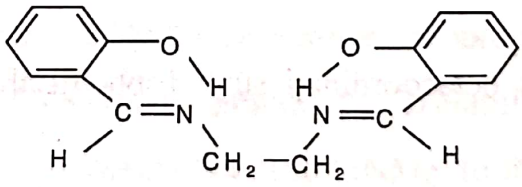
Baze Schiff

Baze Schiff sunt liganzi cu care se obţin numeroşi complecşi ai ionilor lantanidelor.

De exemplu, ligandul N,N-etilen(bis-acetil acetamină) numit şi bis (acetilacetoniliden)-etilendiamină notat enac formează cu lantanidele, complecşi în care ligandul nu se deprotonează: $[Ln(enac)_2X_3]$ în care X = Cl^-, NO_3^-, SCN^- şi Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm .

$[Ln_2(enac)_3X_3]$ cu X = Cl^-, NO_3^- şi Ln = Gd, Dy, Er

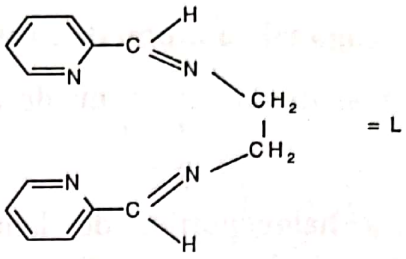
Cu baza Schiff N,N-etilen(bis-saliciliden)-etilendiamina notat prescurtat H_2salen cu formula:



S – au obtinut numerosi chelati printre care si $Ce(salen)_2$.

Aducţi ai lantanidelor s-au obţinut cu baze Schiff formaţi din condensarea etilendiaminei cu 2 moli de 2-piridin-carboxialdehidă:

Scanned with OKEN Scanner



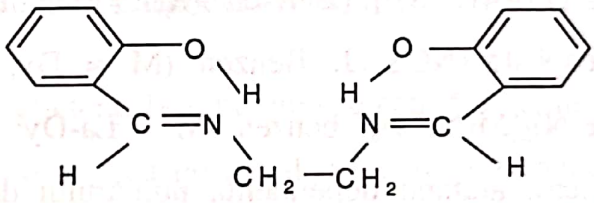
= L

Un mol din acest ligand formează aducţii următori: MX_3L în care M = lantanid, X = Cl^-, NO_3^-, NCS^-, O-$HOC_6H_4COO^-$. În soluţie apoasă predomină speciile cationice $[ML_2]^{3+}$ în care probabil că există coordinanţa dodecaedrică.

În se prezintă un studiu privind sinteza unui chelat al Ce(IV) cu propilendiamină şi salicilaldehidă.

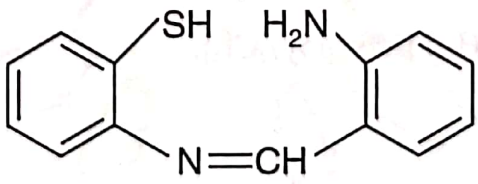
Un alt chelat al Ce(IV) s-a obţinut cu salicilaldehida şi o fenilendiamină:

$Ce^{IV}(salfen)_2H_2O$: salfen H_2 =



Numeroşi alţi complecşi ai lantanidelor cu baze Schiff sunt prezentaţi în . Alţi chelaţi micşti cu β-dicetone şi cu H_2 salen au fost studiaţi de : Ln(salen)(dicetonat)$_4$ în care dicetona = acac, 2,4-hexaditiona şi Ln(salen)(dicetonat), dicetona fiind bac şi dbm.

În lucrarea se prezintă complecşi ai unor ioni metalici printre care şi cei proveniţi de la lantanidele cu liganzi proveniţi de la baza Schiff:



Scanned with OKEN Scanner

Liganzi cu atomi de azot donori

Se cunosc numeroşi liganzi cu atomi de azot donori printre care şi NH_3, piridina, porfirina etc.

Reacţia directă a halogenurilor de lantanidă cu piridina conduce la complecşi de piridină ai lantanidelor: $[YCl_3py_4]$ şi $[LnCl_3\ py_4]\cdot 0{,}5py$ (Ln = La,Er). Toţi aceşti complecşi prezintă structuri bipiramidale pentagonale cu doi atomi de clor ocupând poziţiile axiale. De asemenea, s-au obtinut $[MI_3py_4]$ (M = Ce, Nd) si $EuCl_3py_4$, complecşi antiprismatici pătratici $[Sn(meim)_8]I_3$ şi câţiva alţi complecşi cu N-metilimidazol precum $[YX_2(N\text{-}meim)_5]^+X^-$ (X = CI, Br) .

În cazul complecşilor de tiocianat, s-a obţinut o varietate largă de specii cu structură cunoscută, incluzând $(Bu_4N)_3[M(NCS)_6]$ (M = Y, Pr-Yb; coordinare 8); $(Et_4N)_4[M(NCS)_7]$. Benzen (M = La, Pr, prismatică triunghiulară acoperită); (Me4N)4[M(NCS)7J. Benzen (M = Dy, Er, Tb: bipiramidala pentagonala); si $(Me_4N)_5[M(NCS)_8]$ benzen (M = La-Dy: intermediar între antiprismă pătratică şi cubică), arătând dependenţa numărului de coordinare în stare solidă de factori precum contraion.

Cele mai bune exemple de complecşi cu N-donori bidentaţi sunt cele cu 2,2'-bipitridil (bipy);l,10-fenantrolina (phen). Complecşii $LnL_2(NO_3)_3$ (L = bipy, phen) au fost studiaţi în detaliu şi prezintă structuri 10-coordinate cu toate structurile bidentate de nitraţi (Fig. 4.30).

$Ln(bipy)_3(NO_3)_3$ sunt de fapt $Ln(bipy)_2(NO_3)_3\cdot bipy$ (raze X pentru Nd). Tiocianaţii $LnL_3\ (NCS)_3$ (Ln = Pr; L = phen, bipy) au structuri 9-coordinate monomerice, în timp ce complecşii clorură cu un şir de structuri includ $[Nd(bipy)_2Cl_3(OH_2)]\cdot EtOH$ şi $[Yb(bipy)_2Cl_3]$.

Scanned with OKEN Scanner

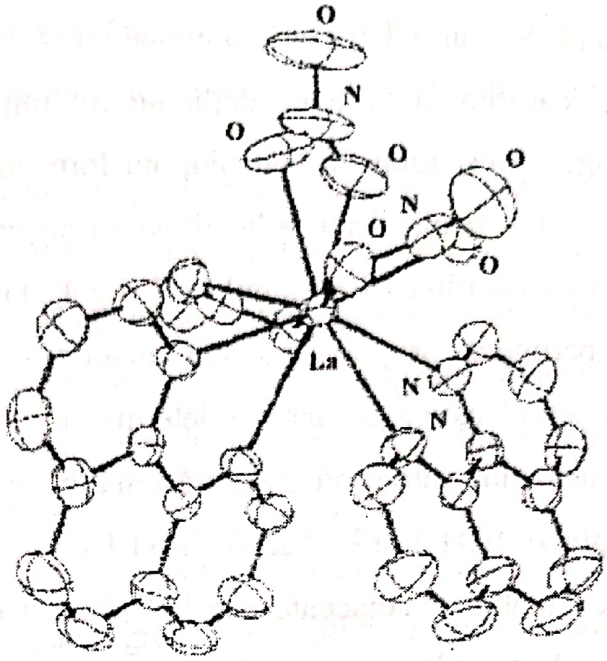


Fig. 4.30. Structura $La(phen)_2(NO_3)_3$

Liganzii N-donori tridentaţi sunt eficienţi la separarea selectivă a actinidelor din lantanide prin extracţia solventului, o arie cu potenţial de mare importanţă în tratarea tijelor uzate de combustibil nuclear. Ligandul tridentat 2,2' : 6',2"-terpiridil (terpy) formează numerosi complecşi.

Complecşii perclorat $[Ln(terpy)_3](ClO_4)_3$ conţin cationi 9-coordinaţi cu simetrie aproape-D_3, o structură iniţial dedusă din spectrul de fluorescenţă al compusului de europiu.

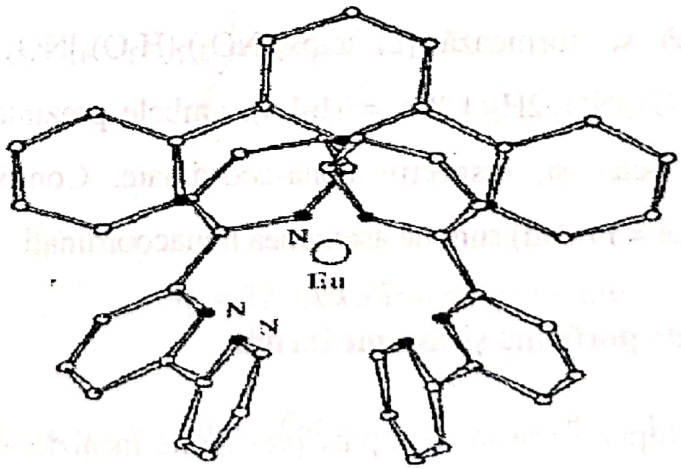


Fig.4.31. Liganzi EDTA şi asemănători

Scanned with OKEN Scanner

Aceşti complecşi sunt interesanţi nu numai datorită proprietăţilor lor chimice şi structural, ci şi datorită faptului că deţin un rol important în istoria chimiei separării lantanidelor. Deşi ionii de lantanidă nu formează complecşi puternici cu liganzi N-donor, EDTA şi alţi acizi policarboxilici au de asemenea un număr de grupări carboxilat care coordinează cu ionul Ln^{3+} (fig.4.31).

Primele experimente privind separarea lantanidelor au fost efectuate la scală de trasor folosind complecşi citrat, dar s-a determinat ca EDTA şi liganzii înrudiţi dau complecşi de lantanidă care produc separări mai bune la o scală mai mare, astfel log K pentru complecşii EDTA ai Pr^{3+} şi Nd^{3+}sunt 16,4 şi, respectiv, 16,61; diferenţa medie a lui K între lantanidele adiacente este $10^{0,4}$. EDTA este un ligand hexadentat; atât timp cât metalele tranziţionale pot de asemenea coordina o moleculă de apă pentru a forma complecşi precum $[Fe(EDTA)(H_2O)]^-$.

Nu este surprinzător ca lantanidele formează complecşi cu mai multe molecule de apă legate.

In complecşii de clorură se include $Pr(terpy)Cl_3 \cdot 8H_2O$; Prin difracţia de raze X s-a stabilit prezenţa unui ion $[Pr(terpy)Cl(H_2O)_5]^{2+}$.

Nitraţii de lantanidă reacţionează cu 1 mol de terpy în MeCN rezultând $[La(terpy)(NO_3)_3(H_2O)_n]$ (Ln = La, n = 2; Ln = Ce-Ho, n = 1; Ln = Er-Lu, n = 0) cu numere de coordinare care scad de la 11 (La) la 9 (Er-Lu); dacă acestea sunt cristalizate din apă se formează $[Ln(terpy)(NO_3)_2(H_2O)_4]NO_3$ (Ln = La-Gd) şi $[Ln(terpy)(NO_3)_2(H_2O)_3]NO_3 \cdot 2H_2O$ (Ln = Tb-Lu); ambele prezintă azotat bidentat şi ionic şi lantanide octa- şi, respectiv nona-coordinate. Complecşii de tiocianat $Ln(terpy)_2(NCS)_3$(Ln = Pr, Nd) sunt de asemenea nonacoordinaţi.

Complecşi de porfirină şi sisteme înrudit

O sinteză simplă a acestor compuşi presupune încălzirea $La(acac)_3$u H_2TPP (H_2TPP = tetrafenilparafirină) şi alte profirine în solvenţi cu puncte de fierbere înalte

Scanned with OKEN Scanner

precum 1,3,5-triclorobenzen (TCB). Produşii depind de condiţiile de reactie şi includ [Ln(acac)(tpp)] şi straturi suprapuse cu duble punţi [$Ln_2(tpp)_3$].

Pot fi utilizate căi mai puţin forţate, cum ar fi reacţia [$Y\{CH(SiMe_3)_2\}_3$] şi alcoxizii de ytriu cu H_2OEP (octaetilporfirin) pentru a forma compuşi precum [$Y\{CH(SiMe_3)_2\}(Oep)$]. Complecşii bis(porfirin) şi complecşii micşti (porfirina)ftalocianina sunt probabil complecşi ai lantanidelor trivalente în care un ligand este un dianion, iar celalalt un radical π un electron oxidat, ca în [$Ln^{III}(pc)(tpp)$] (Ln = La, Pr, Nd, Eu, Gd, Er, Lu, Y).

Complecşii, în particular de gadoliniu, cu o coloană de bază macrociclică N_4-donor care susţine de asemenea grupe carboxilat, prezintă importanţa în contextul agenţilor de contrast MRI

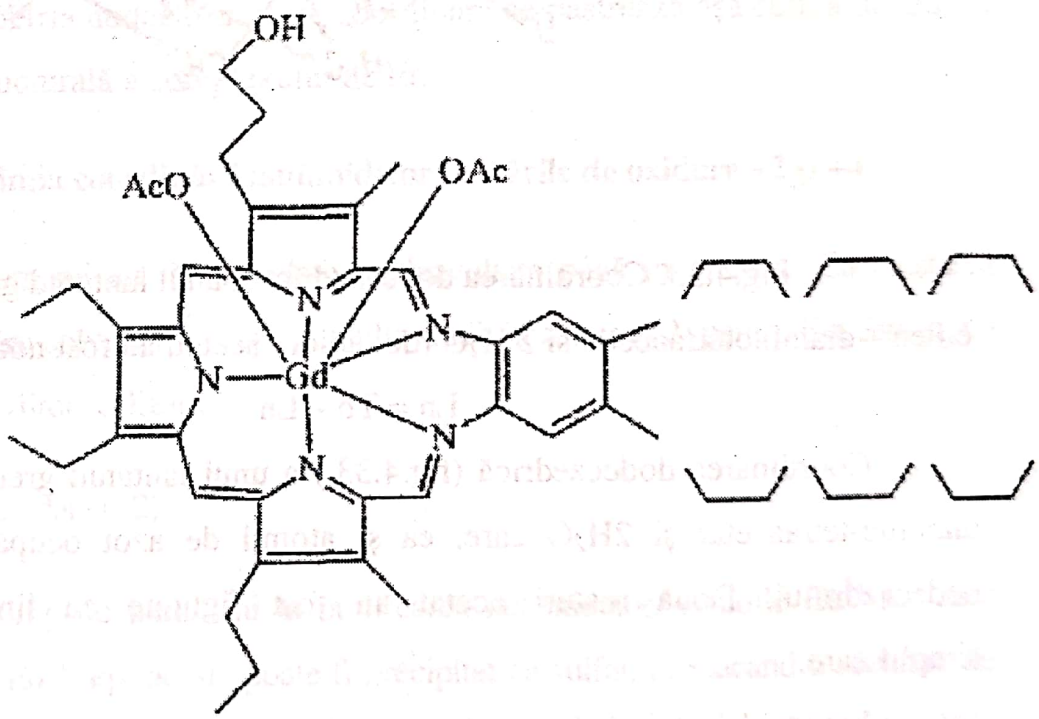


Fig.4.32. Texofirin de gadolinium

Texafirinul de gadoliuniu (Gd-tex)(fig.4.32.) este raportat ca fiind un sensibilizator efectiv de radiaţie pentru celulele tumoare, în timp ce compusul corespunzător de lutetiu, care absoarbe lumina în capătul roşu îndepărtat al spectrului

Scanned with OKEN Scanner

vizibil, se află în faza a II a de probe pentru terapia fotodinamică pentru tumorile pe creier şi cancer de sân.

Bis-nitrolo-triacetaţi anionici formează şi lantanidele, probabil cu simetrie dodecaedrică $[Ln(NTA)_2]^{3-}$, Ln = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, ho, Er, Tm, Yb, Lu şi La .

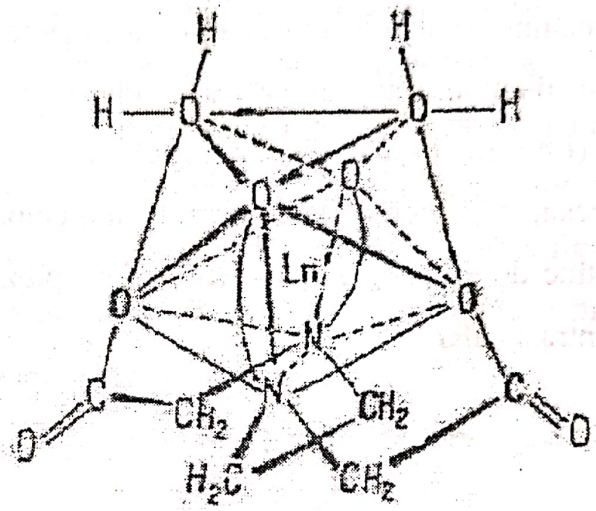


Fig.4.33. Coordinarea dodecaedrica a unui lantanid greu cu anion etilen – diaminotetraacetat si 2 H_2O (doi anioni acetati au fost notati cu linii curbe)

Ln = Tb – Ln

Coordinarea dodecaedrică (fig.4.33.) a unui lantanid greu cu anion etilen-diamino-tetraacetat şi $2H_2O$ care, ca şi atomii de azot ocupă vârfurile A ale dodecaedrului. Două resturi acetat au fost figurate cu linii curbe, pentru simplificare.

Lantanidele "grele", cea de-a două jumătate a seriei, formează cu acidul etilendiamino N,N,N',N'-tetraacetic HEDTA, complecşi dodecaedrici, două din vârfurile A ale poliedrului ocupându-se de doi moli de apă ca în figura de mai sus.

Complecşii anionici de acest tip ai lantanidelor au fost izolaţi şi caracterizaţi ca săruri de sodiu, potasiu şi amoniu octahidratate .

Lantanidele dinainte de terbiu coordinează câte 3 moli de apă iar lantanul chiar 4 realizându-se N.C. 9 .

Scanned with OKEN Scanner

Hidratul tris-chelatului ce-l formează praseodimul cu 1,1,1,2,2,3,3 heptafluoro-7,7-dimetil-octandionă(4,6) este dimmer, ce conţine unul din atomii de Pr dodecaedric iar celălalt prismatic trigonal +2.

$[(H_2OPr(Rpdn)_3]_2$: R = CF_2-CF_2-CF_3, R = -(CCH_3) [516]

Dihidraţii glicolaţilor unor lantanide sunt dimeri ionici în care atât speciile cationice cât şi cele anionice au coordinanţa dodecaedrică $M(HO\text{-}CH_2\text{-}COO)_3 \cdot 2H_2O$ M = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu [517] ionii ce înlănţuie reţeaua sunt:

$[M(HO\text{-}CH_2\text{-}COO)_4]^-$ şi $[M(HOCH_2COO)_2(H_2O)_4]^+$

În această serie izostructurală ionii sunt legaţi prin legături de hidrogen.

S-au preparat compuşi ai unor lantanide obţinuţi prin deprotonarea hidroxilului alcoolic din acidul glicolic:

$[M(HOCH_2COO)(OCH_2COO)H_2O]H_2O$ M = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, în care geometria dodecaedrică de coordinare se păstrează aşa cum a dovedit-o determinarea structurală a complexului de Er.

4.3.4. Chimia coordinării lantanidelor în stările de oxidare +2 şi +4

Aceste domenii au rămas relativ nedezvoltate până in prezent. Cu creşterea accentuării utilizării solvenţilor neapoşi, multe studii în starea (+2) pentru Eu, Sm, şi Yb vor fi probabil în viitor realizate.

Starea de oxidare (+2)

Utilizate timp de mulţi ani la purificarea lantanidelor, solutiile $Eu^{3+}(aq)$ sunt reduse de zinc la $Eu^{2+}(aq)$; acesta poate fi precipitat ca sulfat, producând o separare de alţi ioni $Ln^{3+}(aq)$, care n-au fost reduşi în aceste condiţii. În general, solubilităţile compuşilor „anorganici" ai ionilor de Ln^{2+} seamană cu compuşii corespunzători ai metalelor alcaline pământoase (sulfat, carbonat, hidroxid, oxalat insolubili). Reducerea electrolitică este una dintre metodele care pot fi utilizate pentru a genera soluţii de ioni Eu^{2+}, Sm^{2+} şi Yb^{2+}; soluţii apoase de ioni de Sm^{2+} şi Yb^{2+} tind sa fie în particular cu viaţa scurtă şi sensibile la oxigen. Acestea şi alte lantanide divalente pot fi stabilizate prin

Scanned with OKEN Scanner

utilizarea solvenţilor neaposi precum HMPA şi THF, în care acestea au culori caracteristice, şi mai profunde decât ale ionilor Ln^{3+} izoelectronici, ($Eu^{"+}$ galben pal; Sm^{2+} rosu; Yb^{2+} verde-gaibui; Tm^{2+} verde; Dy^{2+} maro; Nd^{2+} rosu).

Astăzi se cunosc un număr semnificativ de complecşi, incluzând $SmCl_2(thf)_5$ şi $EuI_2(thf)_5$ (bipiramidal pentagonal); polimeric $[SmCl_3(Bu^tCN)2]_\infty$, 6 coordinante (Ln=Sm, Eu); $EuCl_2(phen)_2$ şi $EuCl_2(terpy)$; trans-$EuI_2(thf)_4$; $[Yb(hmpa)_4(thf)_2]I_2$, $[Sm(hmpa)_6]I_2$, $[Sm(hmpa)_4]I_2$, şi 8 coordinate $[SmI_2\{O(C_2H_4OMe)_2\}]$ (ultimul există ca izomeri cis şi trans).

Compuşii lantanidelor cu un ion Ln^{2+} accesibil, a căror chimie de coordinaţie nu se cunoaşte, încep să fie obţinuţi, cum ar fi cazul $[LnI_2(dme)_3]$ şi $[LnI_2(dthf)_5]$ (Ln=Nd, Dy), obţinuţi prin reacţia Nd şi Dy cu I_2 la 1500°C, urmat de dizolvarea produsului în ligandul potrivit. $[TmI_2(dme)_3]$ are thulium hepta-coordinat, cu un dimetoxietan monodentat; samariul analog, care conţine un ion metalic mai mare, prezintă octo-coordinare .

Compuşii bis(sililamidici) $Ln[N(SiMe_3)_2]_2$ (Ln=Eu, Yb) sunt bine caracterizaţi datorită liganzilor voluminoşi, aceştia tind să manifeste coordinaţie 3 şi 4. Astfel $Yb[N(SiMe_3)_2]_2$ este un dimer cu două legături punte de alchilamide, şi ionul $[Eu\{N(SiMe_3)_2\}_2]^-$ este plan triunghiular (spre deosebire de analogul Eu^{III}). Aceşti compuşi formează aducţii cu structuri monomerice; $M[N(SiMe_3)_2]_2L_2$ (M=Eu, Yb; L, de exemplu, THF; L_2 = dmpe) sunt 4-coordinat, iar $Eu[N(SiMe_3)_2\}_2(glyme)_2$ este 6 coordinat.

Chimia alcoxizilor şi ariloxizilor precum şi a liganzilor amidici împreună cu organometale reprezintă un domeniu în dezvoltare. Prezentam câteva exemple de ariloxizi de yterbiu (II), $Yb(Odpp)_2(thf)_3$ (Odpp = 2,6-difenilfenoxid) este bipiramidal triunghiular, în timp ce cu ligandul voluminos de 2,6-di-tert-butil-4 metilfenoxi (Odtb), se formeaza $Yb(Odpp)_2(thf)_3$ care este tetraedric în timp ce $Yb(Odtb)_2(thi)_3$ este piramidal pătratic 5 coordinat. Printre compuşii cu cei mai grei atomi donori, se pot exemplifica $Yb(SAr)_2(MeOCH_2CH_2OMe)_2$ şi $Ln(Qmes)_2(thf)_n$ (Ln = Yb, Sm, Eu; Q = Se, Te; mes = 2,4,6-trimetifenil). Cele mai remarcabile combinatii sunt alchilii 2-coordinaţi $[Ln[C(SiMe_3)_3]_2]$ (Ln=Yb, Eu), $LnPh_2(thf)_n$ (Ln=Eu,Yb), cu structuri

Scanned with OKEN Scanner

necunoscute deocamdata, $Yb(C_6F_5)_2(thf)_4$ de structură necunoscută, şi $Eu(C_6F_5)_2(thf)_5$ având structură bipiramidală pentagonală. S-a raportat de asemenea $[Eu(dpp)_2(thf)_2]$ (dpp=2,6-difenilfenil) tetraedrică. Mare parte din această cercetare a fost realizată nu demult, deşi sistemele de tip ciclopentadienil sunt cunoscute de mult timp în stare (+2) .

Starea de oxidare (+4)

Ceriul este singura lantanidă cu o chimie extensivă în această stare de oxidare. Ionul aqua ceriu (+4) obţinut prin dizolvare acidă a CeO_2, este termodinamic instabil, dar cinetic stabil, avand potenţiale de reducere: E = 1,61 V în 1M HNO_3; 1,44 V în 1M H_2SO_4; şi 1,70 V în 1 M, $HC1O_4$) indicand faptul că sunt implicaţi mai degrabă complecşi decât ionii aqua.

Se cunosc săruri, incluzând $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ şi $Ce(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$; ultimul conţine probabil 11 molecule coordinate $[Ce(NO_3)_4 \cdot (H_2O)_3]$, precum analogul toriu. Ceriul este 10 coordinat în ionul $[Ce(CO_3)_5]^{6-}$ şi 12 coordinat în ioni $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$, larg folositi ca agent de oxidare în chimia organică şi în analiza titrimetrică.

Complecşii haloidici de ceriu(IV) includ $(NH_4)_4[CeF_8]$ (antiprismatic pătratică) şi $(NH_4)_3CeF_7(H_2O)$ (dimeric, cu coordinare dodecaedrică în ioni $Ce_2F_{12}^{6-}$) care sunt preparaţi prin cristalizare; încălzindu-1 pe primul se descompune la $(NH_4)_2CeF_6$, care conţin lanţuri infinite de $(CeF_6^{2-})_\infty$. Încălzind un amestec de MCl/CeO_2 în fluor rezultă săruri metalice alcaline. Spre deosebire de sarurile de amoniu, acestea sunt sensibile la apă şi nu pot fi obţinute prin metode umede. Sărurile de amoniu ar putea fi mai stabile deoarece legarea hidrogenului între ionii de amoniu şi cei de fluorură ar putea contribui la o energie de reţea mai mare.

Deşi clorul binar nu există, s-a obţinut un număr de săruri hexaclor:

$$CeO_2\ xH_2O \xrightarrow[diglyme]{SOCl_2} (H_2\ diglyme_3)^+CeCl_6^-$$

$$CeO_2\ xH_2O \xrightarrow[EtOH/RCl]{HCl_{(g)}} R_2CeCl_6\ (R = Ph_3PH,\ Et_4N,\ Ph_4As)$$

Scanned with OKEN Scanner

Acestea pot fi convertite în săruri analoge violet, sensibile la umiditate ale ionului $[CeBr_6]^{2-}$ la tratarea cu săruri si HBr gazos. Nu s-au raportat săruri de ion de $[CeI_6]^{2-}$, probabil din cauze redox, deşi s-a obţinut un compus cu o legătură $Ce^{(IV)}$-I in compusul de mai jos :

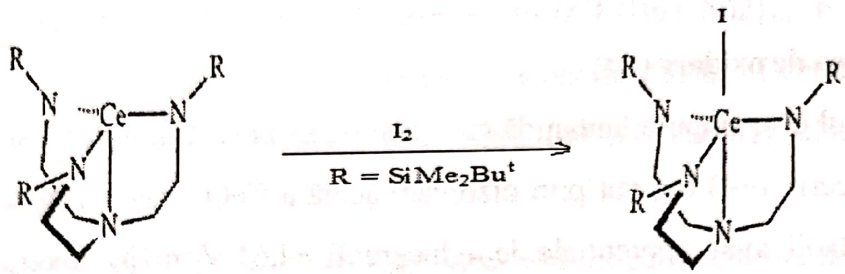


Fig. 4.34. Structura compusului $Ce[N(SiMe_3)_2]_3X$

Cei patru atomi de azot sunt buni donori şi reduc sarcina efectivă pe ceriu, influenţând potenţialul de reducere.

$[Ce\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ este o alegere evidentă de material de pornire pentru sinteza altor amide Ce^{IV}, dar oxidarea cu Cl_2 sau Br_2 n-a avut succes; totuşi, utilizarea oxidantului $TeCl_4$ a condus la $[Ce(Cl)\{N(SiMe_3)_2\}_3]$. Compusul cu iod corespunzător nu a fost deocamdată sintetizat.

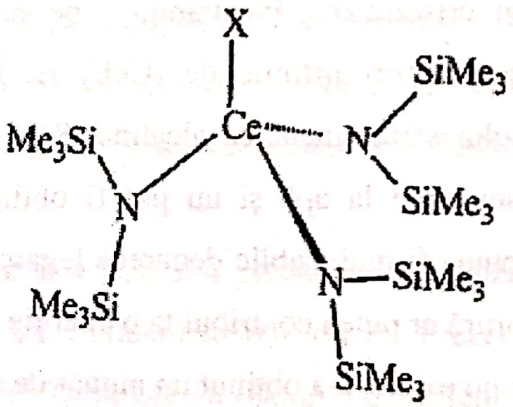
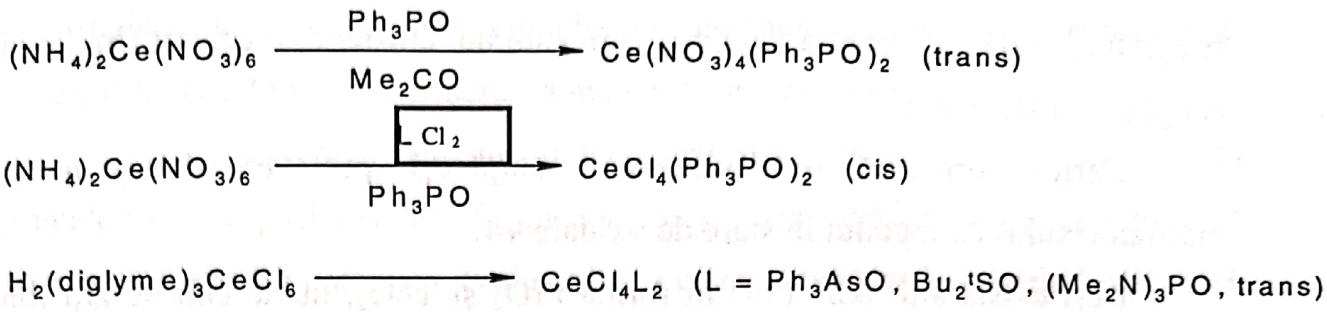


Fig.4.35. Structura compusului $Ce[N(SiMe_3)_2]X$

S-au obţinut un număr de complecşi neutri de baze Lewis neutre donoare de O, cum ar fi deca-coordinat trans-$Ce(NO_3)_4(Ph_3PO)_2$ şi octaedric $CeCl_4L_2$ [L = Ph_3PO, Ph_3AsO, $(Me_2N)_3PO$, Bu_2^tSO, $(H_2N)_2CO$]. Aceştia sunt preparaţi astfel:

Scanned with OKEN Scanner



Complexul $CeCl_4(Ph_3PO)_2$ este cis, asemeni analogului uraniu, în timp ce studiul de difracţie cu raze *X a* trans $CeCl_4[(Me_2N)_3PO]_2$ a evidenţiat o corespondenţă structurală apropiată cu compusul analog U^{IV}.

$Ce(R'\cdot CO\cdot CH\cdot CO\cdot R^2)_3$ sunt rapid oxidate (O_2) la $Ce(R'\cdot CO\cdot CH\cdot CO\cdot R^2)_4$, cum ar fi $Ce(acac)_4$ ($R^1 = R^2 = Me$), $Ce(dbm)_4$($R^1 = R^2 = Ph$), şi $Ce(tmhd)_4$ ($R^1 = R^2 = Me_3C$) care au în general structuri antiprismatice, deşi $Ce(tmhd)_4$ este mai apropiat de o structură dodecaedrică.

Aceşti compuşi sunt solide de culoare roş închis, solubile în solvenţi precum benzen şi cloroform; sunt volatili, cu presiuni de vapori destul de mari pentru aplicarea depunerii chimice organo metalice de vapori, şi au fost de asemenea studiaţi ca alternative posibile la compuşii pe bază de plumb pentru aditivii din petrol.

O altă proprietate a chimiei ceriului (IV) o reprezintă alcoxizii.

$$(pyH)_2CeCl_6 + 4ROH + 6NH_3 \rightarrow Ce(OR)_4 + 2\ py + 6\ NH_4Cl$$

$$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 + 4ROH + 6NaOMe \rightarrow Ce(OR)_4 + 2NH_3 + 6NaNO_3 + 6MeOH$$

Majoritatea sunt oligomeri nevolatili, chiar dacă izopropoxidul este volatil in vacuum sub 200°C {$[Ce_2(OPr)_8(PrOH)_2]$ aductul lui bis(propan-2-ol) este un dimer cu ceriu 6-coordinat) şi poate ajunge la saturarea coordinativă în aducţii precum $[Ce(OR)_4(thf)_2]$ (R=CMe_3, SiPhs) şi $[Ce(OCMe_3)_6]^{2-}$. Încălzind

Scanned with OKEN Scanner

$[Ce_2(OPr)_8(PrOH)_2]$ rezultă Ce_4OPr, care este un cluster oxo-centrat similar cu cei găsiti cu alcoxizi Ln^{III}.

Ceriul formează de asemenea complecşi puri bis(porphyrin) şi bis(ftalocianin) cu metalul în stare de oxidare +4.

Deşi există alţi oxizi (+4) în forma PrO_2 şi TbO_2, nu se cunosc alţi ioni aqua (+4). Aceşti oxizi oxidează acizi la dizolvare, formând ioni M^{3+} (aq). Fluoro-complecşii de metale alcaline Cs_3LnF_7 (Ln=Pr, Nd, Tb, Dy) şi M_2LnF_6 (M = Na-Cs, Ln = Tb, Pr) sunt cunoscuţi pentru 4 lantanide.

Aceştia trebuie să fie obţinuti prin metode uscate, prin fluorinarea Cs_3LuCl_6 folosind XeF_2 sau amestecuri de MCl/Ln_2O_3 în prezenţa F_2.

Concluzii

Încercând să tragem nişte concluzii cu privire la capacitatea elementelor de a forma compuşi coordinativi care, este destul de dificilă şi se poate finaliza printr-o aproximare însoţită de multe excepţii,, putem afirma următoarele:

Capacitatea minimă de a forma complecşi se întâlneşte la elementele din grupa gazelor rare care au învelişurile electronice cele mai stabile (fiind complete), şi din grupele 1 şi 17, deoarece sunt cele mai apropiate de gazele rare.

Elementele metalelor tranziţionale şi în special cele din grupele 7, 8 şi 9 prezintă capacitate maximă de a forma compuşi coordinativi.

În perioadele mari, capacitatea de a forma complecşi este minimă la margini şi maximă spre centru.

Acelaşi lucru se poate spune şi despre perioadele mici (Li→ Ne şi Na→ Ar). Totuşi este dificil de a localiza nivelul maxim al capacităţii de a genera complecşi, pe baza acestei metode.

Privitor la elementele din grupele s şi p, regularitatea " verticală" se reduce la faptul că tendinţa de a funcţiona ca ion central este legată de un anumit domeniu optim de valori ale "intensităţii" câmpului ionic. Valorile foarte mici ale intensităţii ionice micşorează mult tendinţa de a forma complecşi. Valorile foarte mari

Scanned with OKEN Scanner

contribuie la mărirea stabilităţii complecşilor cu anumiţi adenzi (cum ar fi fluorul, oxigenul), dar totodată se micşorează numărul adenzilor ce se pot adiţiona.

Având în vedere cele menţionate mai sus, este justificabil faptul că în grupele I şi II capacitatea de a forma complecşi scade, aproape fără excepţie, odată cu creşterea greutăţii atomice (volumului) a elementelor, iar în grupele XVII, XVI, XV şi XIV se observă mai degrabă fenomenul invers. Acest lucru se datorează creşterii caracterului covalent al legăturii dintre atomul central şi adenzii respectivi. Grupele a-XIII-a şi a-III-a, inclusiv lantanidele, ocupă o poziţie intermediară, deoarece nu există nici o regularitate "verticală" mai evidentă şi nici o trecere printr-un maxim, undeva la mijlocul coloanei verticale. Anumite indicaţii există totuşi cu privire la poziţia unui astfel de maxim privitor la stabilitatea anumitor tipuri de complecşi, de exemplu oxalaţii, şi într-o oarecare măsură fluorurile complexe.

La elementele metalelor tranziţionale, având în vedere structura învelişului electronic, regularitate "verticală", este mai puţin evidentă. Vorbind la modul general, se poate observa o tendinţă de creştere a capacităţii de a forma complecşi, odată cu creşterea greutăţii atomice, la multe grupe din blocul d (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Mn, Re). Totuşi după cum predomină caracterul ionic sau covalent al legăturii coordinative, elementele pot fi aranjate într-o anumită ordine, în funcţie de stabilitatea tipurilor de complecşi.

În încercarea de a găsi o relaţie între capacitatea elementelor de a forma combinaţii complexe şi aşezarea elementelor în sistemul periodic, trei aspecte trebuiesc urmărite:

- compararea energiilor de formare ale complecşior de acelaşi tip şi de structură asemănătoare, ale diferitelor elemente,
- compararea constantelor de stabilitate sau de nestabilitate în soluţie apoasă ale complecşior de acelaşi tip şi de structură asemănătoare ale diferitelor elemente, ţinând seama atât de constantele totale, cât şi de constantele corespunzătoare diferitelor trepte de disociere secundară,

Scanned with OKEN Scanner

- urmărirea unui anumit tip de combinaţie complexă cu o anumită compoziţie în stabilirea relaţiei dintre structura electronică a ionilor şi capacitatea de a forma combinaţii complexe

Clasificarea tipurilor de complecşi şi a proprietăţilor lor au fost şi sunt de un real folos, stând la baza lucrărilor ulterioare în acest domeniu.

5. Legătura chimică în combinaţiile complexe

În decursul timpului, legătura chimică în combinaţiile complexe, a fost explicată prin mai multe teorii. Acestea sunt:

Teorii precuantice:

5.1.Teoria coordinaţiei a lui Werner

5.2. Teoria electronică a legăturii chimice :

5.2.1. Legătura ionică

5.2.2. Legătura covalentă

Teorii cuantice:

5.3.Teoria legaturii de valenţă (TLV)

5.4.Teoria câmpului cristalin (TCC)

5.5.Teoria orbitalilor moleculari (TOM)

În prezent, unele dintre aceste teorii sunt folosite mai puţin dar vom încerca totuşi să le prezentăm pe scurt în continuare.

Teorii precuantice

5.1. Teoria coordinaţiei a lui Werner

Descoperirea multor combinaţii chimice şi neputinţa explicării legăturii chimice în aceşti compuşi, la sfârşitul secolului al IXX-lea a făcut ca teoria să rămână în urma practicii. Teoria clasică a valenţei, nu putea satisface pe deplin explicarea structurii multor grupe noi de combinaţii.

Alfred Werner introduce *teoria coordinaţiei*, care a constituit punctul de plecare în interpretare şi sistematizarea numeroaselor combinaţii complexe obţinute

Scanned with OKEN Scanner

experimental la aceea vreme. El este recunoscut ca fiind fondatorul chimiei compuşilor coordinativi.

Alfred Werner introduce noţiuni noi de :

- valenţă principală
- valenţă secundară
- legături de valenţă dirijată, elaborând modele spaţiale pentru combinaţiile complexe.

Astfel numai pe baza metodelor de care dispunea la vremea aceea, adică reacţiile chimice şi determinările de conductibilitate electrică el ajunge cu mult înainte de descoperirea metodei de analiză röentgenografică la elaborarea unor modele spaţiale ale combinaţiilor complexe, explicând astfel fenomenul de izomerie observat la unele specii de combinaţii complexe.

Structurile octaedrice şi plan pătrate atribuite unor compuşi de coordinaţie studiaţi de Werner au fost ulterior confirmate de toate determinările moderne efectuate.

5.2. Teoria electronică a legăturii chimice

Werner nu a putut spune nimic despre natura legăturii chimice în combinaţiile complexe, deoarece la apariţia teoriei sale nu existau nici un fel de date referitoare la structura atomului şi provenienţa afinităţii chimice.

Folosirea teoriei electronice a valenţei, deci a reprezentărilor care reduc legătura coordinativă fie la interacţiuni electrostatice şi de deformare (legătura ionică) fie la interacţiuni covalente, lămureşte în mare parte neajunsurile teoriei lui Werner.

Fiecare legătură chimică reală conţine atât elemente de legătură ionică cât şi de natură covalentă. Ionii complecşi se formează din ioni simpli sau ioni şi molecule polare iar legătura covalent coordinativă apare după existenţa unei interacţiuni electrostatice. Stabilirea naturii legăturii chimice într-o moleculă dată se reduce în final la determinarea distribuţiei densităţii de sarcină în molecula respectivă.

Scanned with OKEN Scanner

5.2.1. Legătura ionică

Kossel şi Magnus au abordat în lucrările sale şi problema formării combinaţiilor complexe pornind de la idea existenţei unei interacţiuni electrostatice între ionul metalic şi liganzi. Astfel ionii simpli erau consideraţi sfere rigide nedeformabile care se ating sau se găsesc la distanţă minimă, între ei existând numai interacţiuni de tip colombian.

Pe baza unor calcule electrostatice simple s-au găsit configuraţiile spaţiale cele mai stabile: liniare, octaedrice şi tetraedrice corespunzătoare numerelor de coordinaţie 2, 4 şi 6.

Avantajul acestei teorii este acela că a explicat structura şi stabilitatea ionilor complecşi iar dezavantajul constă în faptul că nu explică satisfăcător legătura coordinativă atunci când atomul central şi liganzii prezintă polarizabilitate crescută şi de asemenea preferinţa ionilor metalici pentru anumiţi liganzi. Totodată nu explică capacitatea diferită a cationilor de a forma compuşi de coordinaţie. Un alt neajuns este acela că nu explică proprietăţile fundamentale fizice şi chimice ale compuşilor de coordinaţie şi nici nu prevede existenţa compuşilor cordinativi cu structură plan pătrată.

5.2.2. Legătura covalentă

Sindgwrick a extins teoria lui Lewis asupra legăturii covalente ca o legătură de doi electroni, putând astfel explica structura compuşilor de coordinaţie. În viziunea acestei teorii perechea de electroni este cedată numai de ligand iar tendinţa ionului central este de a realiza o configuraţie stabilă de gaz rar.

Teorii cuantice ale legăturii coordinative

Teoria modernă a compuşilor de coordinaţie este o teorie electronică cuantică pentru că explică proprietăţile fundamentale ale acestor compuşi pe baza structurii lor electronice şi de asemenea stările electronilor în sistemele atomice sunt descrise corect numai cu ajutorul mecanicii cuantice.

Astfel au fost emise trei teorii:

- Teoria legăturii de valenţă (a lui Pauling, TLV)

Scanned with OKEN Scanner

- Teoria câmpului cristalin (a lui Bethe, TCC)
- Teoria orbitalilor moleculari(a lui Mulliken, TOM)

Aceste metode nu sunt opuse una alteia ci din potrivă ele se completează una pe alta explicând aceleaşi probleme din puncte de vedere diferite încercând să ajungă la rezultate identice.

Ipotezele care stau la baza acestor metode sunt diferite: în TLV şi TOM compusul de coordinaţie este considerat covalent iar în TCC este considerat ionic.

5.3. Teoria legăturii de valenţă

Multă vreme această metodă a fost considerată principala metodă de studiu a compuşilor de coordinaţie, fiind şi prima metodă mecanic cuantică folosită.

TLV a fost fundamentată de Pauling. El porneşte de la idea că la formarea unui compus de coordinaţie, ionul metalic central participă cu un orbital hibrid vacant în care vine o pereche de electroni ai ligandului formându-se astfel legătura covalentă de tip σ. Pe lângă aceste legături se mai pot forma şi legături de tip π cu participarea ionului central ca donor iar ligandul ca acceptor .

La hibridizarea orbitalilor atomului central participă OA s, p sau s, p şi d. Orientarea orbitalilor hibrizi în spaţiu se face după vârfurile unor poliedre care se numesc poliedre de coordinaţie. Suprapunerea orbitalilor hibrizi cu orbitalii liganzilor ocupaţi cu electroni formează legătura coordinativă, care este cu atât mai puternică cu cât suprapunerea este mai mare.

Principalele configuraţii ale compuşilor coordinativi corespund unei orientări spaţiale octaedrice, tetraedrice, plan pătrate. Elementele din grupele 1, 2, 13, 14, 15, 16, 17 ale perioadelor 3,4 şi 5 folosesc orbitalii s şi p în mod obişnuit pentru formarea compuşilor dar pot folosi şi orbitalii d în cazul combinaţiilor complexe de felul următor:$[SiF_6]^{2-}$,$[Sn(OH)_6]^{2-}$, etc.

Elementele tranziţionale formează uşor cele mai stabile combinaţii complexe, atomul central având adesea hibridizarea d^2sp^3 cu o aranjare spaţială octaedrică a moleculei complexe.

Scanned with OKEN Scanner

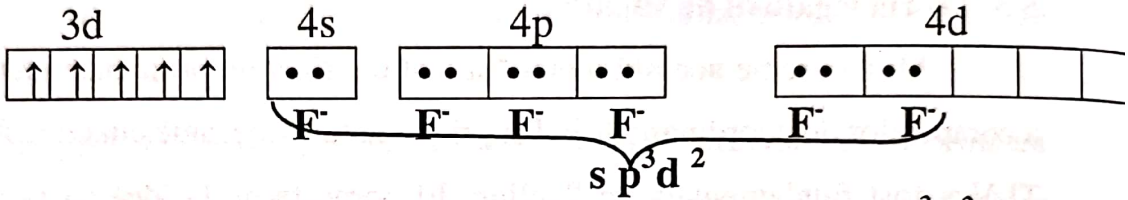
Proprietăţile magnetice, stabilitatea şi stereochimia combinaţiilor complexe au putut fi înţelese cu ajutorul acestei metode.

De exemplu :

-proprietăţile magnetice au fost explicate acceptând ideea regrupării electronilor din substratul d a ionului central.

$[FeF_6]^{3-}$ Ionul hexafluoro Fe(III)

Fe^{3+} $(3d^5\ 4s^0)$



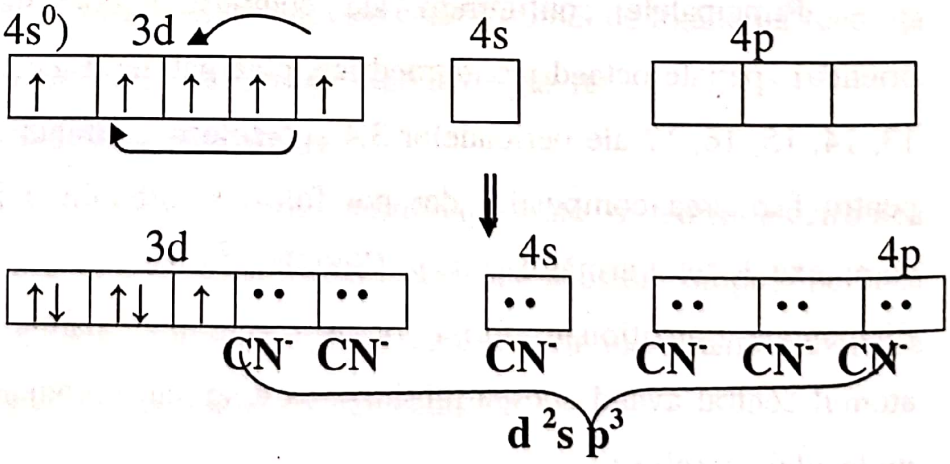
Se obţine un set de şase orbitali echivalenţi ca energie : orbitali hibrizi **s p^3d ^{2}**

Momentul magnetic al ionului complex corespunde la cinci electroni impari. Pentru ca Fe^{3+} să poată realiza 6 legături echivalente cu tot atâţia liganzi este necesar să se formeze un set de şase orbitali echivalenţi ca energie dar dispuşi diferit în spaţiu. Ligandul F^- fiind puternic electronegativ nu produce împerecherea electronilor din orbitalul d al ionului central fiind astfel considerat un ligand slab şi în acest caz legătura ion central –ligand se realizează prin interacţii electrostatice.

Se poate spune că ionul complex $[FeF_6]^{3-}$ prezintă spin maxim corespunzător la cinci electroni impari.

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ ionul hexaciano Fe(III)

Fe^{3+} $(3d^5\ 4s^0)$



Ligandul CN^- fiind un ligand puternic produce împerecherea electronilor din orbitalul d al Fe^{3+} obţinându-se orbitali hibrizi de tipul **d ^{2}s p^3** iar momentul

Scanned with OKEN Scanner

magnetic al ionului complex $[Fe(CN)_6]^{3-}$ corespunde la un electron impar (spin minim).Se poate spune că ligandul CN^- este un ligand puternic cu proprietăţi donoare puternice (deci cu elecronegativitate scăzută). Cu liganzi de acest tip se formează legătura în combinaţiile complexe care are un caracter predominant covalent. Distribuţia electronilor în orbitalul d se modifică, având în final un număr mai mic decât ionul necomplexat.

Concluzie :

- combinaţiile complexe în care ionul central are acelaşi număr de electroni ca şi ionul liber au fost numite *combinaţii complexe ionice.*
- analog se poate spune că în *combinaţii complexe covalente* , ionii centrali conţin un număr mai mic de electroni impari decât în ionul liber.

Stabilitatea combinaţiilor complexe poate fi discutată tot pe baza acestei teorii.

Care dintre cei doi complecşi este mai stabil: cel cu hibridizarea d^2sp^3 sau cel cu hibridizarea sp^3d^2 ? Combinaţia complexă a cărui atom central are hibridizarea d^2sp^3 este mai stabilă deoarece orbitalul 3d fiind orbital interior, deci mai aproape de nucleu, aduce o stabilitate mai mare compusului din care face parte.

Dezavantajul acestei metode este acela că nu reuşeşte să explice pe deplin spectrele de absorbţie şi uneori chiar proprietăţile magnetice nu pot fi pe deplin justificate.

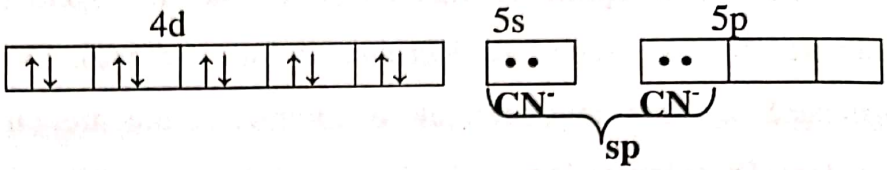
Exemple de ioni complecşi cu hibridizări diferite

Hibridizare **sp**
corespunde aranjării spaţiale
liniare

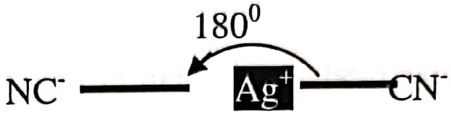
$[Ag(CN)_2]^-$ ionul diciano Ag(I)

Scanned with OKEN Scanner

Ag^+ $(4d^{10}5s^0)$



În acest caz, tipul de hibridizare este **sp** iar structura moleculară este ***liniară***.

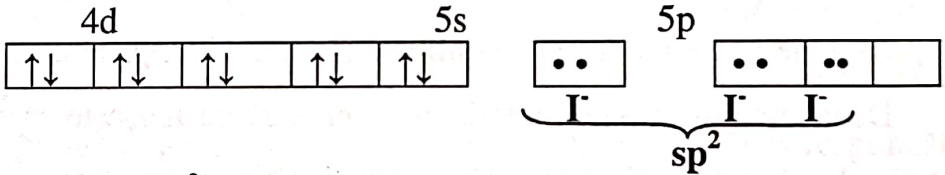


Acelaşi tip de hibridizare prezintă şi următorii complecşi: $[AgNH_3)_2]^+$, $[CuCl_2]^-$, $[AuCl_2]^-$.

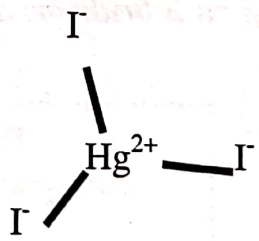
Hibridizare sp^2
corespunde aranjării spaţiale
trigonale

$[HgI_3]^-$ ionul triiodo Hg(II)

Hg^{2+} $(4d^{10}5s^0)$



Tipul de hibridizare sp^2 corespunde unei aranjări spaţiale ***trigonale*** şi coincide cu structura moleculei.

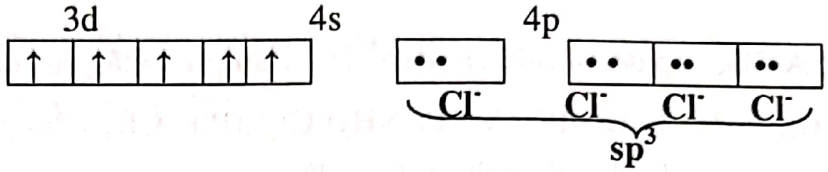


Hibridizare sp^3
corespunde aranjării spaţiale
tetraedrice

$[MnCl_4]^{2-}$ ionul tetracloro Mn(II)

Scanned with OKEN Scanner

Mn^{2+} $(3d^5 4s^0)$



Tipul de hibridizare sp^3 al atomului central din ionul complex corespunde unei aranjări spaţiale ***tetraedrice*** ce coincide cu structura moleculară.

Acelaşi tip de hibridizare sp^3 sau d^3s prezintă şi următorii complecşi:

$[NiCl_4]^{2-}$, $[ZnCl_4]^{2-}$, $Ni(CO)_4$, $[CuCl_4]^{2-}$, $[SiF_4]^{2-}$, $[FeCl_4]^-$, $[AuCl_4]^-$

sau în general $[M^{II} X_4]^{2-}$ unde M^{II} este Mn, Ni, Cu, Zn iar X este Cl, Br, I,

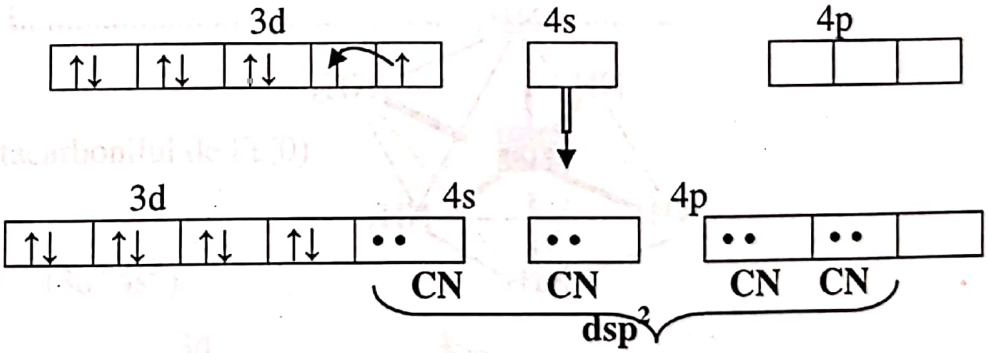
$[M^{III} X_4]^-$ unde M^{III} este V, Fe iar X este Cl, Br, I,

$[M^{II}(CN)_4]^{2-}$ unde M^{II} este Zn, Cd, Hg

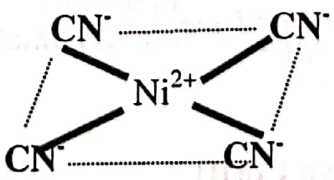
Hibridizare dsp^2, d^2sp
corespunde aranjării spaţiale
plan pătrate

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ ionul tetraciano Ni (II)

Ni^{2+} $(3d^8 4s^2)$



Tipul de hibridizare dsp^2 al atomului central din ionul complex corespunde unei aranjări spaţiale ***plan pătrate*** care coincide cu structura moleculară.

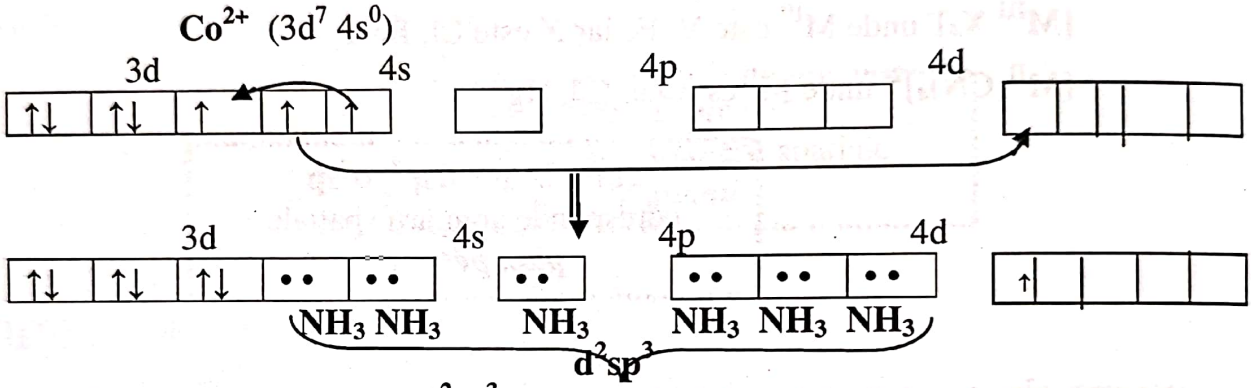


Scanned with OKEN Scanner

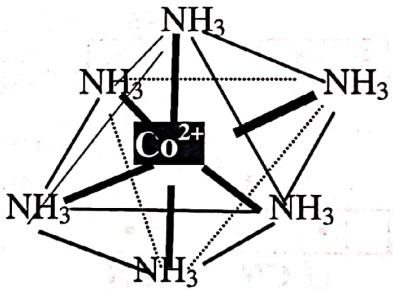
Acelaşi tip de hibridizare **dsp²** sau **d²sp** prezintă şi următorii complecşi: $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Pt(C_6H_5)_3P]_2Cl_2$, $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$, $[PtPyCl_3]^-$ (Py=piridină), $[PtCl_4]^{2-}$, complecşii de Rh^I, Ir^I, Ni^{II}, Pd^{II}, Cu^{II}, Au^{III}.

Hibridizare **d^2sp^3**
corespunde aranjării spaţiale
octaedrice

$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ionul complex hexaammino Ni(II)



Tipul de hibridizare **d^2sp^3** al atomului central din ionului complex corespunde unei aranjări spaţiale ***octaedrice*** care coincide cu structura moleculară.



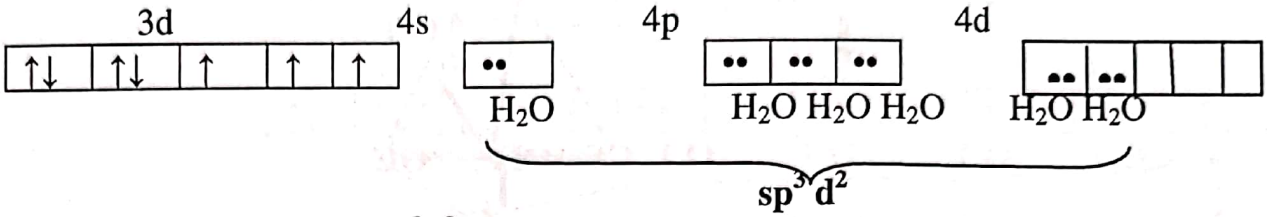
Hibridizare **sp^3d^2**
corespunde aranjării spaţiale
octaedrice

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ionul complex hexaacvo Co(II)

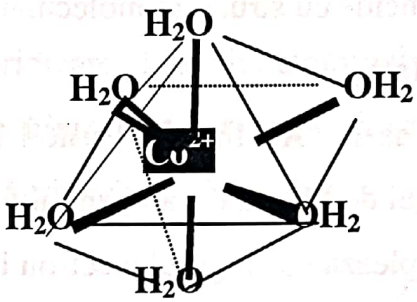
Scanned with OKEN Scanner

Oxigenul prin care se realizează legătura de coordinaţie fiind puternic electronegativ, ligandul H_2O este slab , astfel el nu produce împerecherea electronilor de la atomul central de Co^{2+}.

Co^{2+} $(3d^7\ 4s^0)$



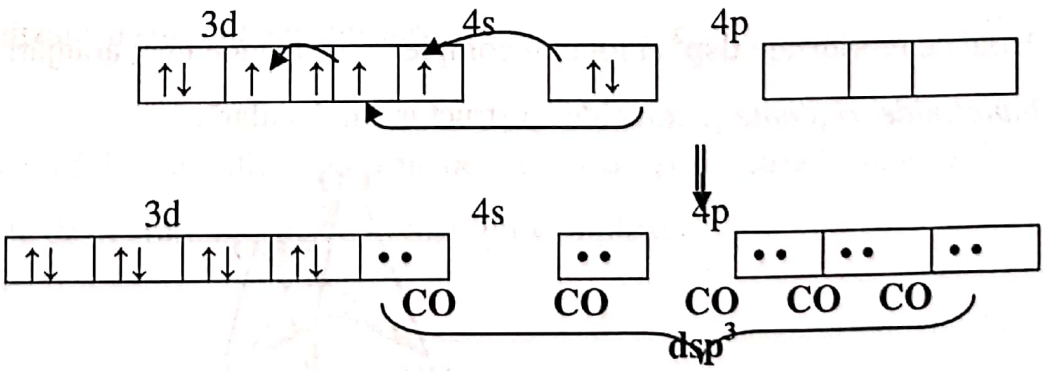
Tipul de hibridizare **sp^3d^2** al atomuli central din ionul complex corespunde unei aranjări spaţiale ***octaedrice*** şi coincide cu structura moleculară.



Hibridizare **dsp^3, d^3sp, d^2sp^2**
corespunde aranjării spaţiale ***bipiramidă triunghiulară***

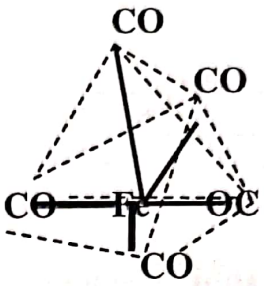
$Fe(CO)_5$ pentacarbonilul de Fe(0)

Fe $(3d^6\ 4s^2)$



Scanned with OKEN Scanner

Ligandul CO este un ligand tare datorită carbonului mai puţin electronegativ realizează legătura coordinativă. Acesta produce împerecherea electronilor de la atomul central de Fe.

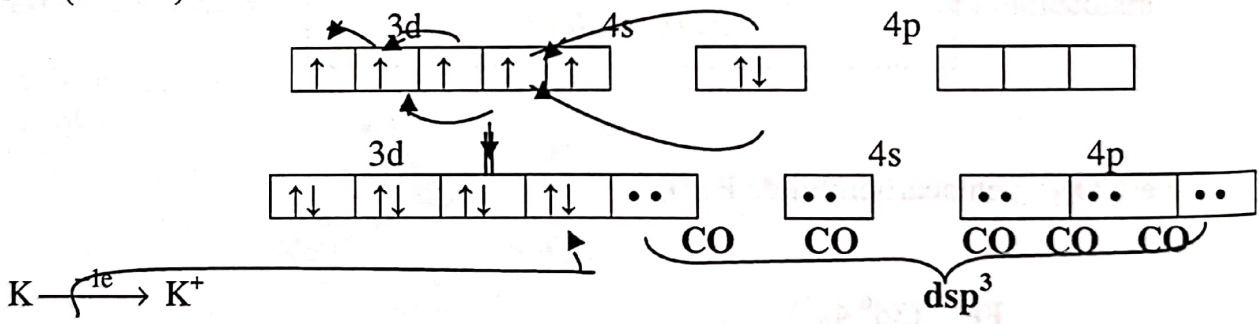


Tipul de hibridizare **dsp^3** al ionului complex corespunde unei aranjări spaţiale *bipiramide trigonale* şi coincide cu structura moleculară.

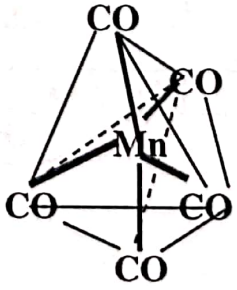
[Mn(CO)$_5$]$^-$ pentacarbonilul de Mn(0)

[Mn(CO)$_5$]$^-$ poate proveni de la K[Mn(CO)$_5$] astfel încât după aranjarea electronilor în orbitalul d al atomului de Mn datorită ligandului carbonil , electronul cedat de la atomul de potasiu se cuplează cu singurul electron impar din orbitalul d. Orbitalii rămaşi liberi şi care participă la formarea legăturii coordinative sunt unul din d unul din s şi trei din p.

Mn ($3d^5\ 4s^2$)

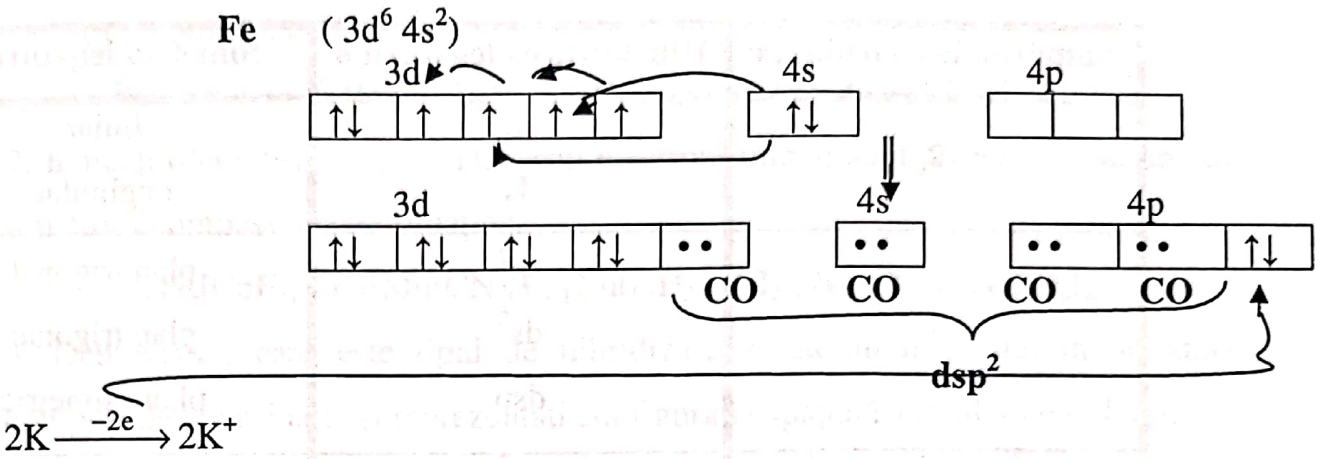


Tipul de hibridizare **dsp^3** al ionului complex corespunde unei aranjări spaţiale *bipiramide trigonale* şi coincide cu structura moleculară.

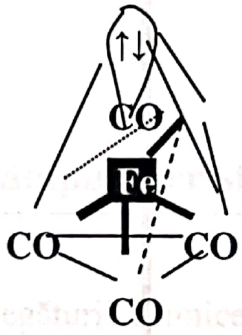


Scanned with OKEN Scanner

$[Fe(CO)_4]^{2-}$ tetracarbonilul de Fe(-2)



Tipul de hibridizare al ionului atomului central este **dsp^2** şi corespunde unei aranjări spaţiale de ***bipiramidă triunghiulară.*** Structura moleculei reprezintă,în acest caz, o piramidă triunghiulară.



În tabelul de mai jos este dată corespondenţa între numărul de coordinaţie, tipul de hibridizare şi simetria legăturilor.

În tabelul 5.1 sunt indicate tipurile de hibridizări şi simetria legăturilor la diferite numere de coordinaţie ale combinaţiilor complexe.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul .5.1. Tipuri de hibridizări

Numărul de coordinaţie	Hibridizarea legăturii σ	Simetria legăturilor
2	sp	liniar
	ds	unghiular
3	sp^2	plan trigonal
	ds^2	plan trigonal
	dsp	plan asimetric
4	sp^3	Tetraedru
	d^3s	Tetraedru
	dsp^2	plan tetragonal
	d^2sp	tetraedru neregulat
5	dsp^3	bipiramidă
	d^3sp	bipiramidă
	d^2sp^2	piramidă tetragonală
	d^4s	piramidă tetragonală
6	d^2sp^3	octaedru
	d^4sp	prismă trigonală
	d^3sp^2	mixt
	d^5s	mixt
7	d^3sp^3	$[ZrF_7]^{3-}$
	d^5sp	$[ZrF_7]^{3-}$
	d^4sp^2	$[TaF_7]^{2-}$
8	d^4sp^3	dodecaedru
	d^5sp^2	prismă cu feţe centrate

Scanned with OKEN Scanner

Exerciţii:

1. Folosind TLV demonstraţi câţi electroni impari sunt prezenţi în fiecare din următorii compuşi de coordinaţie :

$K_4[MnCl_6]$; $K_2[Hg(CN)_6]$; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; $Fe(CO)_5$; $[Zn(H_2O)_4]Br_2$

2. Indicaţi (demonstraţi) prin TLV câţi electroni impari sunt prezenţi în fiecare din următorii compuşi de coordinaţie :

$Na_3[CoF_6]$; $K_3[Mn(CN)_6]$; $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$; $Ni(CO)_4$; $Na[AgI_2]$

3. Demonstraţi care este tipul de hibridizare al atomului central în următorii compuşi de coordinaţie şi reprezentaţi configuraţia spaţială a ionilor complecşi:

$[NiCl_4]^{-2}$; $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$; $[Co(NH_3)_6]^{+3}$; $[Zn(CN)_4]^{-2}$

4. Demonstraţi care este tipul de hibridizare al atomului central în următorii compuşi de coordinaţie şi reprezentaţi configuraţia spaţială a ionilor complecşi:

$[Mn(NH_3)_6]^{+3}$;$[ZnCl_4]^{-2}$; $[Co(H_2O)_6]^{+3}$; $[Ni(CN)_4]^{-2}$

5.4. Teoria câmpului cristalin

5.4.1. Prezentare generală

O altă metodă de explicare a legăturii chimice în compuşii de coordinaţie este teoria câmpului cristalin. Ea a fost expusă pentru prima dată de către Bethe (1929). În această teorie legătura în complecşi este pur electrostatică de tip ion-ion sau ion dipol. Liganzi anioni sau dipolii cu polul negativ îndreptat către cation se consideră punctiformi exercitând asupra electronilor din cationi o acţiune de respingere de pe urma căreia apar proprietăţile spectrale. Deci esenţa acestei metode în explicarea legăturii chimice constă în studiul interacţiunii electronilor exteriori ai ionului central cu câmp electric creat de liganzi. Rolul liganzilor se reduce la crearea unui câmp electric, câmp cristalin, al cărui efect este distrugerea simetriei sferice a ionului liber.

Scanned with OKEN Scanner

"Câmpul cristalin " se referă la analogia dintre interacţiunea ionilor unui cristal şi ionii unui complex izolat, de aceeaşi simetrie.

Să luăm cazul cel mai simplu de scindare a nivelului de energie exterior a ionului central de către câmpul electric creat de liganzi.

Considerăm un complex de forma $[MX_6]^{m-6}$ unde M^{m+} reprezintă ionul central cu un singur electron pe ultimul strat, iar X^- ligandul.

Ionul M^{m+}este înconjurat de 6 liganzi X^- care se află dispuşi în spaţiu după vârfurile unui octaedru.

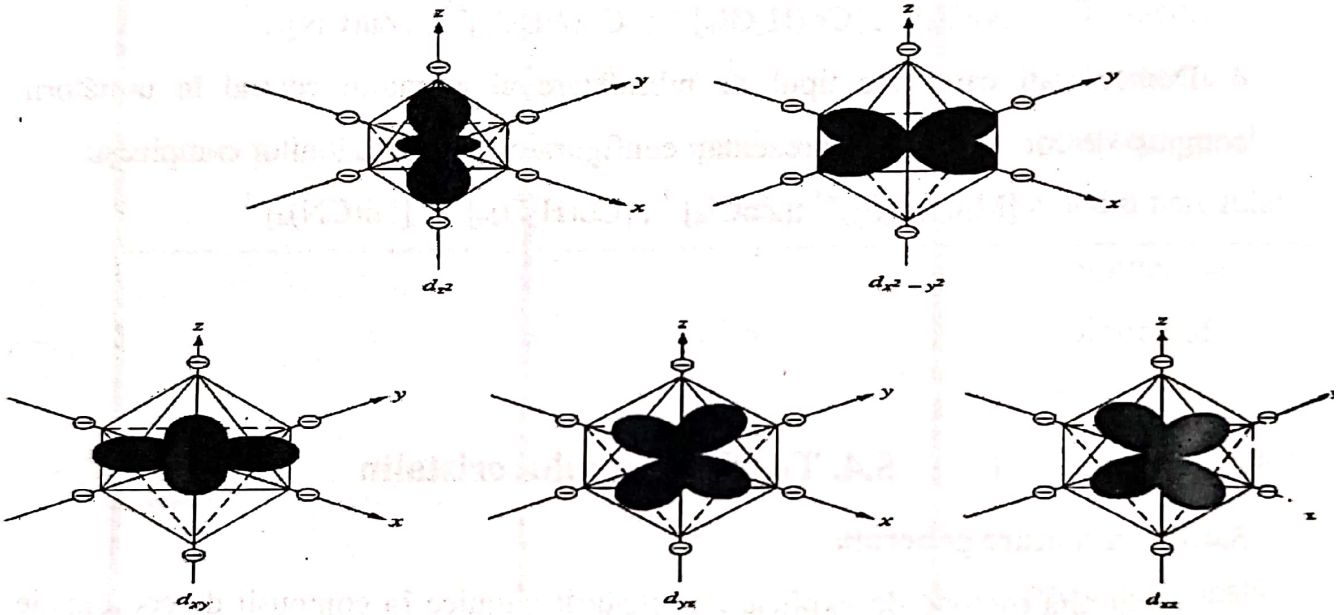


Fig. 5.1. Poziţionarea orbitalilor d în funcţie de axele de coordonate

Orbitalii dz^2 şi dx^2-y^2 sunt situaţi în lungul axelor rectangulare , deci se vor afla mai aproape de ionii X^-, iar orbitalii d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, fiind plasaţi între axele rectangulare se vor găsi la distanţă mai mare . Din această cauză orbitalii dz^2 şi dx^2-y^2 vor interacţiona mult mai puternic decât ceilalţi trei orbitali producându-se o scindare a nivelului energetic al celor cinci orbitali. Orbitalii cu energia cea mai mare se vor plasa pe nivelul e_g iar ceilalţi cu energia mai mică pe nivelul t_{2g}.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă considerăm că ionul central M^{m+} are un singur electron exterior în orbitalul d, el va prefera să se situeze cât mai departe posibil de sarcinile negative ale liganzilor X^-, deci pe unul din orbitalii d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}.

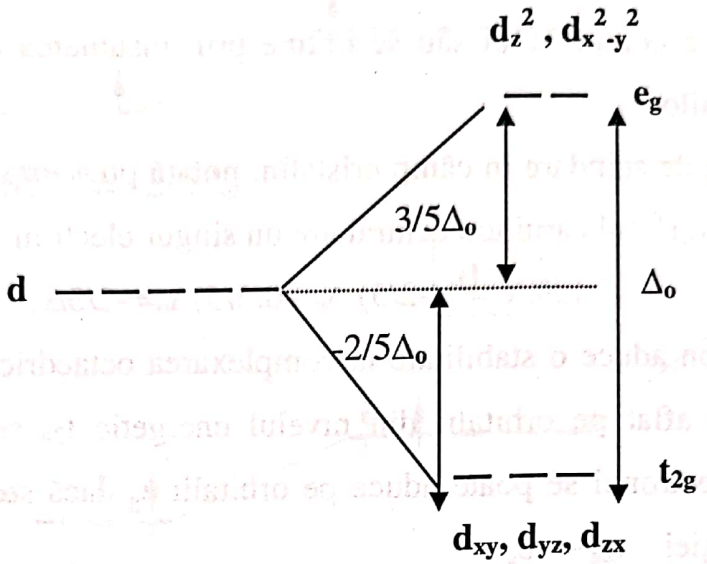


Fig. 5.2. Despicarea energetică a orbitalilor d

Dacă considerăm că ionul central M^{m+} are un singur electron în orbitalul d, el va prefera să se situeze cât mai departe posibil de sarcinile negative ale liganzilor X^-, deci pe unul din orbitalii d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}. Diferenţa de energie dintre cele două nivele e_g şi t_{2g} se notează cu Δ_o(pentru configuraţia octaedrică) şi se numeşte ***parametru de scindare***. Valoarea acestui parametru se determină din date experimentale (de exemplu din poziţia maximului de absorbţie în domeniu vizibil).

Se poate observa din figură că nivelele de energie e_g se află cu $3/5\Delta_o$ mai sus faţă de energia de plecare a orbitalilor nedeformaţi (nedegeneraţi), iar nivelele t_{2g} cu $2/5\Delta_o$sub energia iniţială. Suma dintre energiile orbitalilor scindaţi pe nivelele e_g şi t_{2g} este egală cu energia orbitalilor d nemodificaţi deoarece energiile orbitalilor în ansamblu nu se schimbă sau creşterea în energie a orbitalilor e_g trebuie să fie egală cu scăderea în energie a orbitalilor t_{2g}, ceea ce se poate exprima prin relaţia:

$$3(-2/5)\ \Delta_o + 2(3/5)\Delta_o = 0$$

Aceasta reprezintă faptul că suma algebrică a tuturor schimbărilor de energie ale tuturor orbitalilor este zero conform "legii centrului de greutate" a energiei. Relaţia

Scanned with OKEN Scanner

la care ne referim este valabilă pentru cazurile în care cei cinci orbitali sunt liberi sau în acelaşi fel ocupaţi cu electroni deci pentru configuraţiile d^0, d^5, d^{10}. Dacă ionul central ar conţine un alt număr de electroni, atunci energia de stabilizare în câmp cristalin a complexului său se obţine prin însumarea algebrică a aportului tuturor electronilor.

Energia de scindare în câmp cristalin, notată prescurtat ESCC, pentru ionul complexat $[MX_6]^{m-6}$ al cărui ion central are un singur electron este:

$$ESCC= 1(-2/5)\ \Delta_o +0(3/5)\Delta_o= -2/5\Delta_o$$

Deci un electron aduce o stabilitate la complexarea octaedrică , egală cu $-2/5\ \Delta_o$. Acest electron aflat pe orbitalii din nivelul energetic t_{2g} se bucură de o triplă degenerare. Electronul se poate aduce pe orbitalii e_g dacă se absoarbe energia Δ_o necesară tranziţiei $t_{2g} \rightarrow e_g$.

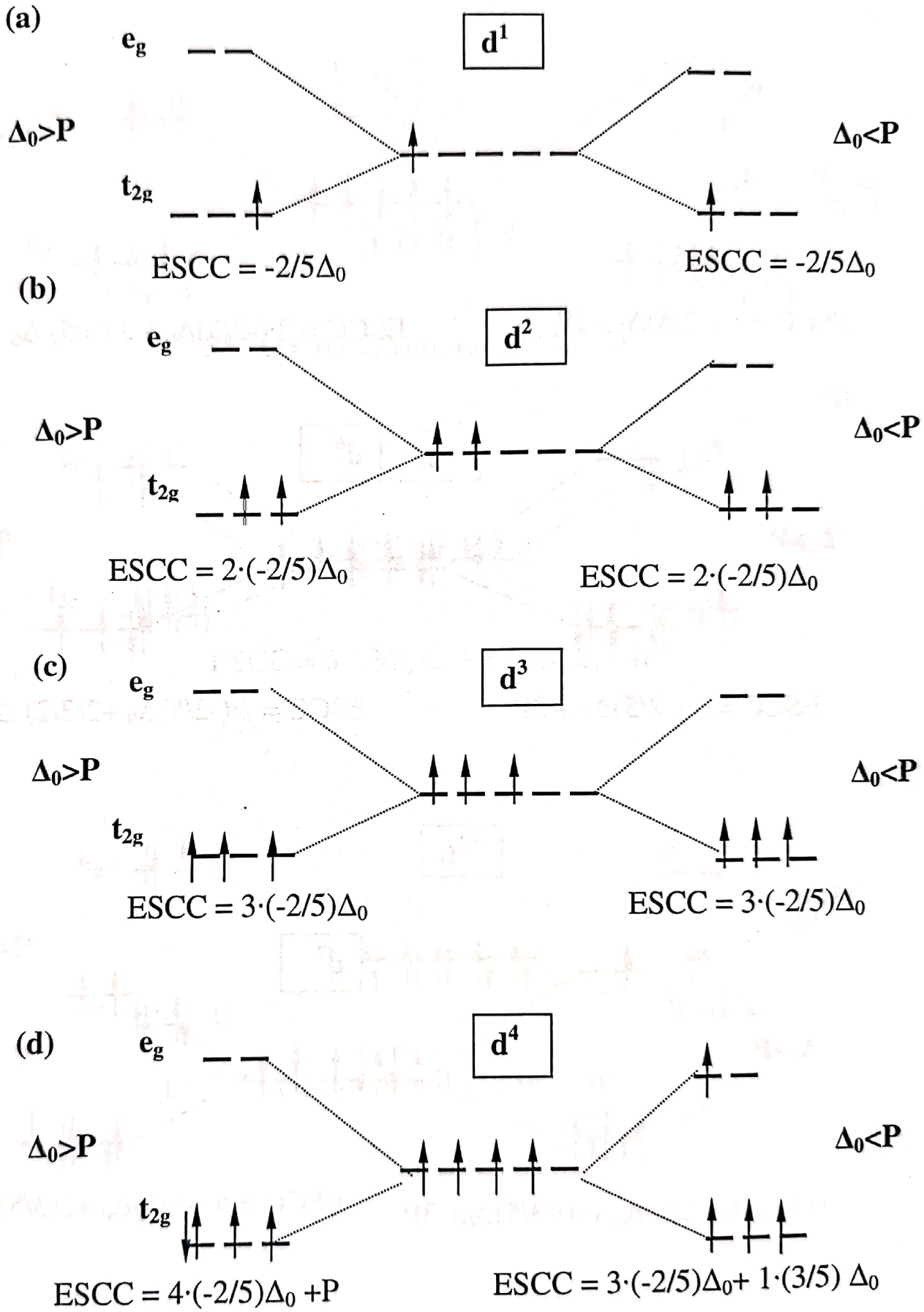
Luând cazul particular al exemplului de mai sus pentru complexul $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, dacă acest Δ_o este dat prin iluminare atunci maximul spectrului de absorbţie al acestui complex se poate observa la lungimea de undă λ=450nm. În spectrul vizibil, care corespunde intervalului de lungime de undă 400-800 nm, acestei valori (de 450 nm) îi corespunde culoarea complementară violet. Deci hexaacvocomplexul de Ti^{3+} va avea această culoare.

Cunoaşterea corespondenţei între poziţia benzii de absorbţie în spectru (dată ca număr de undă) şi unităţile de energie curent folosite în chimie prezintă o importanţă foarte mare.

Tranziţiile electronice cele mai frecvente sunt acelea care se petrec de pe orbitalii s sau d pe orbitalii p sau f şi viceversa conform unei reguli de selecţie a mecanicii cuantice. Tranziţiile de tipul celor din complexul $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ au loc în interiorul orbitalilor de acelaşi fel deci în interiorul orbitalilor d după ce au fost degeneraţi.

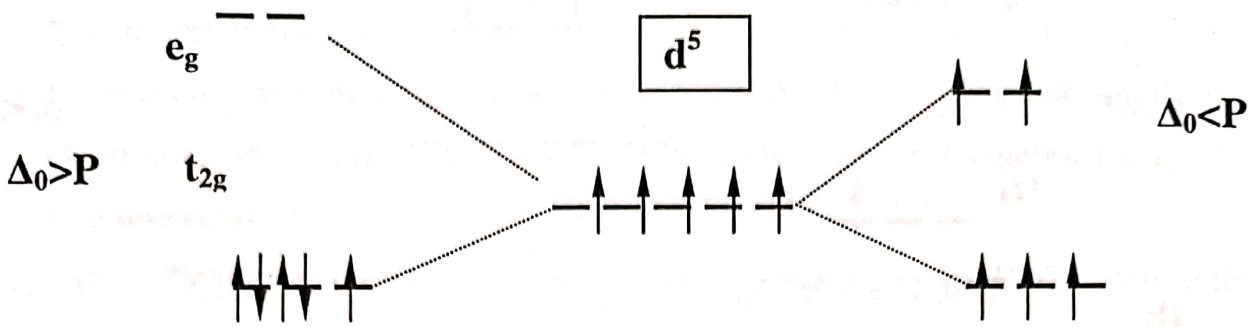
Prezentăm mai jos cazurile posibile ale configuraţiilor electronice exterioare ale unor ioni ipotetici complexaţi. De asemenea, a fost determinată şi ESCC în funcţie de valorile parametrului de scindare Δ_o şi parametrul de cuplare P.

Scanned with OKEN Scanner



Scanned with OKEN Scanner

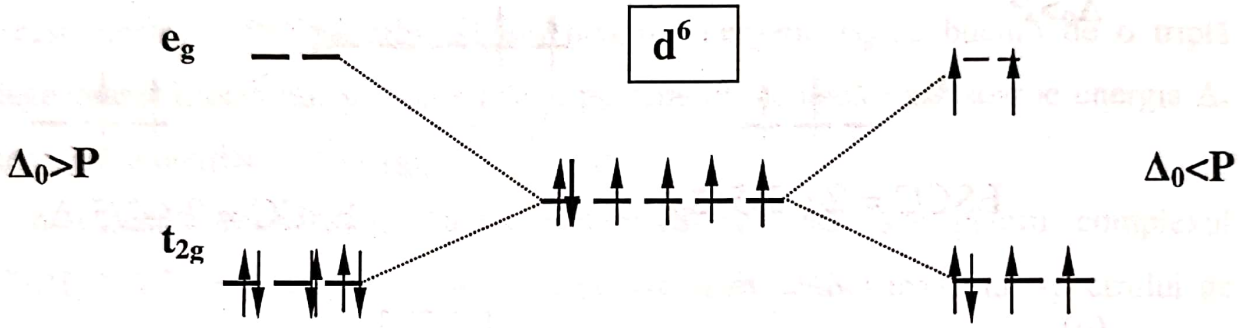
(e)



ESCC = $5\cdot(-2/5)\Delta_0 + 2P$

ESCC = $3\cdot(-2/5)\Delta_0 + 2\cdot(3/5)\,\Delta_0$

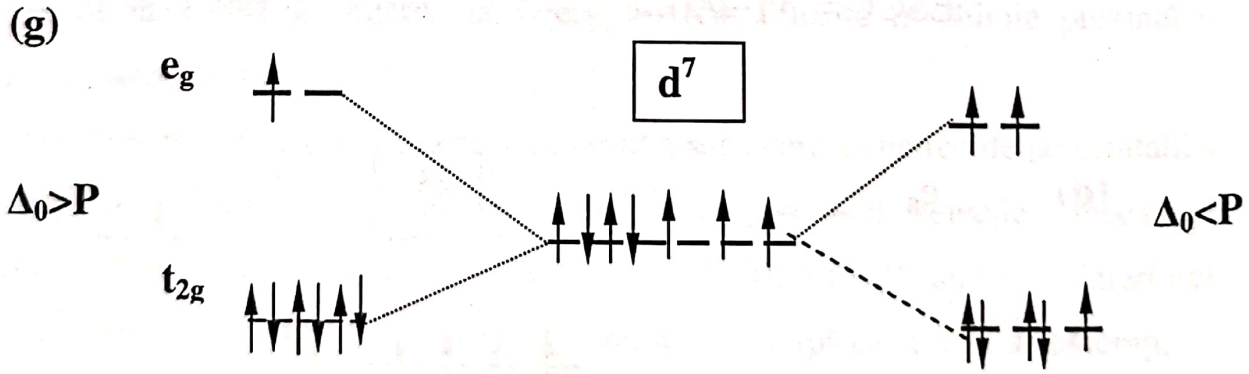
(f)



ESCC = $6\cdot(-2/5)\Delta_0 + 3P$

ESCC = $4\cdot(-2/5)\Delta_0 + 2(3/2)\,\Delta_0 + P$

(g)

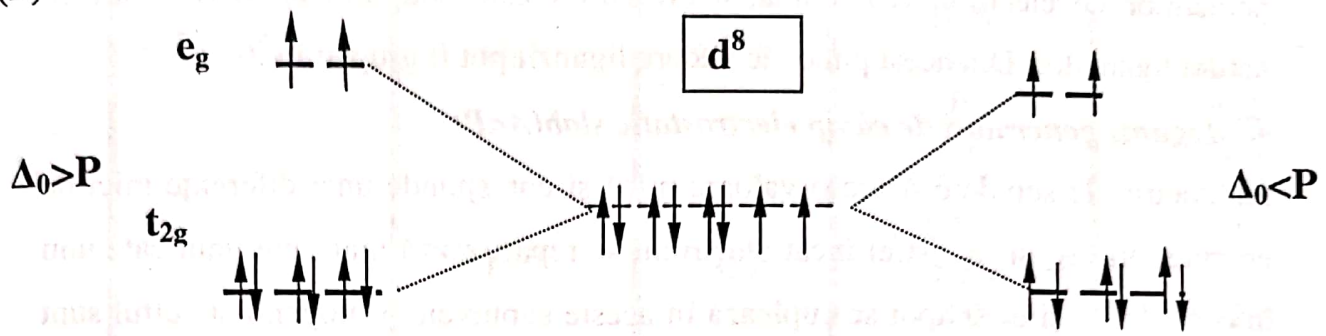


ESCC = $6\cdot(-2/5)\Delta_0 + 1\cdot(3/5)\Delta_0 + 3P$

ESCC = $5\cdot(-2/5)\Delta_0 + 2(3/5)\Delta_0 + 2P$

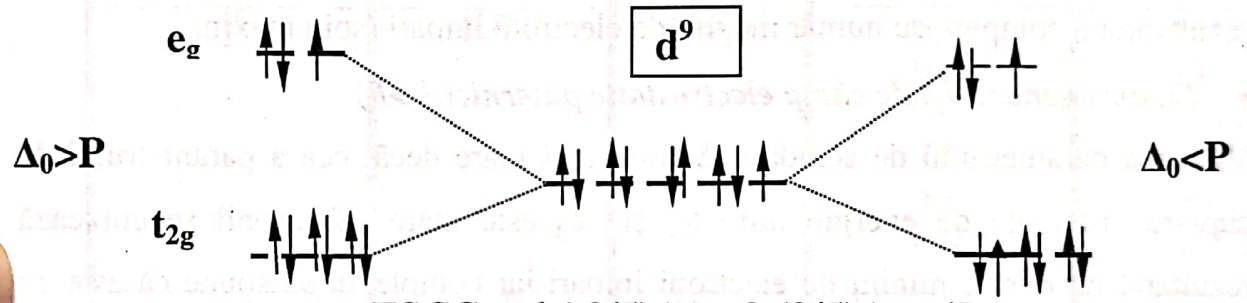
Scanned with OKEN Scanner

(h)



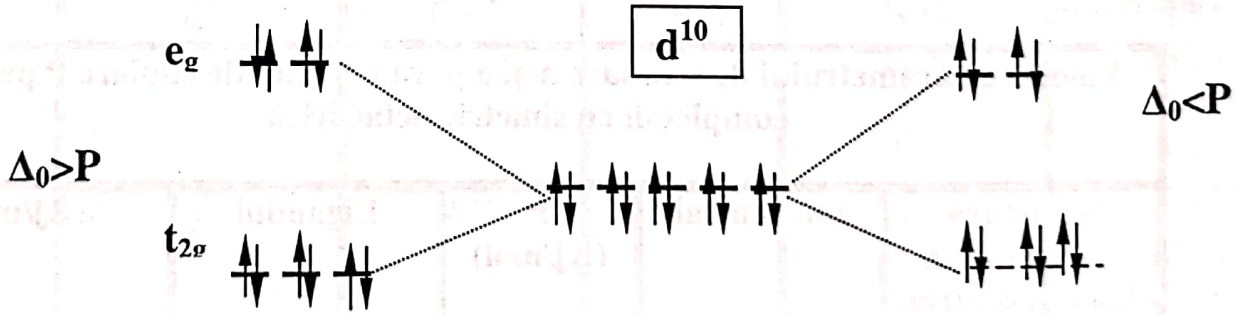
$$ESCC = 6\cdot(-2/5)\Delta_0 + 2(3/5)\Delta_0 + 3P$$

(i)



$$ESCC = 6\cdot(-2/5)\Delta_0 + 3\cdot(3/5)\Delta_0 + 4P$$

(j)



$$ESCC = 6\cdot(-2/5)\Delta_0 + 4\cdot(3/5)\Delta_0 + 5P$$

Scanned with OKEN Scanner

În calculul ESCC s-a luat energia tuturor electronilor şi energia de cuplare a perechilor de electroni (P).Scindarea orbitalilor este determinată foarte mult de natura liganzilor. Din acest punct de vedere liganzii pot fi grupaţi în :

- ***Liganzi generatori de câmp electrostatic slab(Δ<P)***

Parametrul de scindare Δ are o valoare mică şi corespunde unei diferenţe mici de energie între t_{2g} şi e_g astfel încât electronii se repartizează mai întâi unul câte unu în orbitalii t_{2g} şi e_g şi apoi se cuplează în aceste subnivele. Halogenii şi sulful sunt generatori de câmp cristalin cei mai slabi urmând apoi liganzii cu oxigen şi azot .În cazul acestor liganzi se obţine un câmp slab, electronii se cuplează mai greu rezultând un complex cu număr maxim de electroni impari (spin maxim).

- ***Liganzi generatori de câmp electrostatic puternic(Δ >P)***

Valoarea parametrului de scindare Δ fiind mai mare decât cea a parametrului de cuplare, diferenţa de energie între t_{2g} şi e_g este mare. Electronii se cuplează rezultând un număr minim de electroni impari iar complexul se spune că este cu spin mic sau slab.

În tabelul de mai jos sunt date valorile celor doi parametrii, de scindare şi de cuplare a unor ioni complecşi octaedrici.

Tabelul 5.2.

Valoarea parametrului de scindare Δ şi a parametrului de cuplare P pentru complecşii cu simetrie octaedrică

Structura electronică a ionului central	Ion central	P (Kj/mol)	Ligandul	Δ(Kj/mol)
1	2	3	4	5
d^2	V^{3+}	-	H_2O	212,4
d^3	V^{2+}	-	H_2O	140,8
	Cr^{3+}	-	H_2O	207,6
			H_3N	250,5
			F^-	181,3
			Cl^-	164,6
			Br^-	125,5
			CN^-	318,5
			CNS^-	212,6

Scanned with OKEN Scanner

1	2	3	4	5
d^4	Cr^{2+}	280,4	H_2O H_3N	165,8 205,2
d^5	Mn^{2+}	304,2	H_2O F^- Cl^- CN^- CNS^-	101,4 90,2 89,5 308,9 104,9
	Fe^{3+}	357	H_2O H_3N F^- Cl^- CN^-	163,4 202,8 140,8 130,6 417,6
d^6	Fe^{2+}	209,9	H_2O H_3N F^- Cl^- Br^- CN^-	124,1 153,9 106,2 99,01 93,1 403,2
d^6	Co^{3+}	250,5	H_2O H_3N F^- CN^- en	182,0 273,2 125,5 415,2 277,9
d^7	Co^{2+}	304,2	H_2O H_3N F^- Cl^-	110,9 132,4 95,4 88,3
d^8	Ni^{2+}	-	H_2O H_3N en	103,8 128,8 133,6
d^9	Cu^{2+}	-	H_2O H_3N en F^- Cl^-	150,3 180,1 195,7 128,8 120,5

Scanned with OKEN Scanner

Exerciţii:

1. Să se calculeze ESCC pt. fiecare compus de coordinaţie :

$K_4[MnCl_6]$; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; $[Ni(H_2O)_6]SO_4$; $[Mn(NH_3)_6]Br_2$

2. Calculaţi ESCC pt. fiecare ion complex :

$[Co(H_2O)_6]^{+3}$, $[Co(NH_3)_6]^{+2}$, $[Cr(CO)_6]$ şi $[PtCl_6]^{-2}$.

3. Să se calculeze ESCC pt. fiecare compus de coordinaţie :

$[V(H_2O)_6]Cl_2$; $[Fe(CN)_6]Cl_3$; $[Ni(H_2O)_6]SO_4$; $[Co(H_2O)_6]Br_2$

4. Calculaţi ESCC pt. fiecare ion complex :

$[Mn(NH_3)_6]^{+2}$, $[Mn(H_2O)_6]^{+3}$, $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ şi $[Fe(NH_3)_6]^{+2}$.

5.4.2. Factori care influenţează valoarea parametrului Δ

5.4.2.1. Seria spectrochimică

Valoarea numerică a lui Δ (care se mai notează 10Dq) poate fi exprimată în Kcal/mol, cm^{-1} sau în alte unităţi corespunzătoare: $1cm^{-1} = 11,97$ J/mol $= 1,24 \cdot 10^{-4}$eV.

Din datele experimentale obţinute în urma interpretării spectrelor de absorbţie ale compuşilor de coordinaţie se pot trage mai multe concluzii:

$[Fe(H_2O)_6]^{+2}$: $\lambda = 761$ nm;

$[Fe(H_2O)_6]^{+3}$: $\lambda = 729$ nm;

- Pentru un ligand dat, λ este invers proporţional cu numărul de oxidare al ionului central sau Δ ($\Delta = h\nu = hc/\lambda$) este direct proporţional cu starea de oxidare a ionului metalic central. Spre exemplu, pentru metalele tranziţionale din seria 3d, sau obţinut următoarele valori ale lui λ : $[M^{II}(H_2O)_6]^{+2}$: λ = 793-1200 nm ; $[M^{III}(H_2O)_6]^{+3}$: λ = 400-793 nm (a se vedea tabelul 5.3).
- Pentru un anumit ligand şi aceeaşi stare de oxidare a atomului central, λ (sau Δ) este de acelaşi ordin de mărime pentru metalele care aparţin aceleiaşi perioade. Exemplu: λ variază de la 500 nm pentru $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ la 729nm pentru $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$.

Scanned with OKEN Scanner

- În cazul în care liganzii sunt acceptori de electroni, deci legăturile de tip π sunt importante, numărul de oxidare are o influenţă mai mică asupra lui λ (sau Δ). Spre exemplu, pentru ionii complecşi ai Fe(II) şi Fe(III) avem: $[Fe(CN)_6]^{-4}$: λ = 315 nm; $[Fe(CN)_6]^{-3}$: λ = 300 nm. Pentru cei doi hexacianoferaţi, sarcina formală a fierului este +2, respectiv +3. Sarcina efectivă în ambele cazuri nu este decât aproximativ +1, având o redistribuţie electronică pe toată molecula complexă. Totuşi nu trebuie făcută o generalizare, deoarece această concluzie nu se poate trage decât pentru numerele de oxidare: +2,+3,+4.
- În ionii în care legăturile π, au un rol important, în special la stări coborâte de oxidare, λ poate creşte atunci când numărul de oxidare scade (sau Δ poate scădea odată cu starea de oxidare). Putem da ca exemplu în acest caz compuşii o-fenantrolinei cu metalele în starea de oxidare 0 sau +1.
- În compuşii de coordinaţie ai metalelor în aceeaşi stare de oxidare, aparţinând aceleiaşi grupe, cu aceiaşi liganzi, se constată o scădere a lui λ cu aproximativ 25- 50% , cu cât se coboară în grupă.

Exemplu: $[Co(NH_3)_6]^{+3}$: λ = 434nm
$[Rh(NH_3)_6]^{+3}$: λ =294nm
$[Ir(NH_3)_6]^{+3}$: λ =243nm

În seria de mai jos menţionăm o parte din ***liganzii*** ce au fost aranjaţi în ***seria spectrochimică***, în ordinea crescătoare a tăriei câmpului ce-l crează, fiind indicate şi proprietăţile acestora de a forma legături π în complex:

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < \text{o-fen} < NO_2^- < (CN)^- < CO$$

donori π donori π de nelegătură acceptori π slabi d.p.v. π

Această ordine nu trebuie privită ca o regulă generală, deoarece pot exista inversiuni mai mult sau mai puţin importante. TCC nu poate explica această ordine a liganzilor pentru că dacă se consideră că scindarea nivelelor energetice are loc numai datorită sarcinilor negative punctuale, atunci liganzii anionici ar trebui să

Scanned with OKEN Scanner

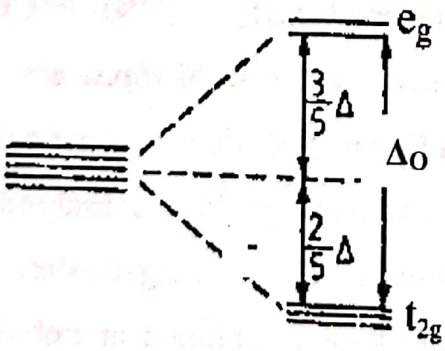
creeze un câmp cristalin foarte puternic ceea ce nu este valabil mai ales pentru halogeni (F^- este un ligand mai tare decât I^-).Totuşi o explicaţie există şi anume: la aceleaşi sarcini electrice ionii halogenură se apropie cu atât mai mult de ionul central cu cât au dimensiunea mai mică, raza mai mică, deci Δ_o va varia invers faţă de raza halogenilor astfel:

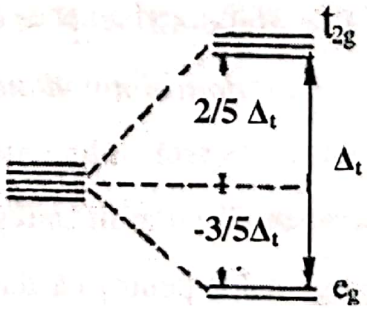
$$r(F) < r(Cl) < r(Br) < r(I)$$

$$\Delta_0(F) > \Delta_0(Cl) > \Delta_0(Br) > \Delta_0(I)$$

Ligandul OH^- ar trebui să fie mai tare decât apa, iar H_2O prezentând un moment de dipol mai mare decât NH_3($\mu_{amoniac}$=1,47D< $\mu_{apă}$=1,85D), ar trebui să creeze un câmp mai puternic decât acesta. Explicaţia comportării acestor liganzi este dată şi de TCL (teoria câmpului de liganzi): valoarea parametrului Δ_0 este determinată în principal de caracterul acceptor sau donor π al ligandului. Astfel se pot trage următoarele concluzii:

- liganzii care au caracter π donor induc o destabilizare a OM $T_{2g}(\pi)$, ceea ce conduce la diminuarea lui Δ_0(creşterea lui λ).
- liganzii care au caracter π acceptor induc o stabilizare a OM $T_{2g}(\pi)$, ceea ce conduce la creşterea lui Δ_0 (scăderea lui λ).
- valoarea parametrului Δ_0 mai este influenţată de legătura σ. Astfel creşterea lui Δ_0 este favorizată de o acoperire σ importantă având drept consecinţă destabilizarea OM E_g (σ^*).
- geometria complexului este de asemenea un alt factor ce influenţează parametrul Δ. În TCC s-a indicat faptul că $\Delta_t = -4/9\Delta_0$.





Scanned with OKEN Scanner

- pentru liganzii poliatomici, care se pot lega prin atomi donori diferiţi, poziţia în seria spectrochimică este determinată de natura atomului donor respectiv. Această serie a atomilor donori se poate scrie în felul următor: **I, Br, Cl, S, F, O, N, C** În seria indicată mai sus, parametrul de scindare creşte, mai mult sau mai puţin independent de ionul metalic central, de la stânga la dreapta. Se poate spune, deci, că pentru combinaţiile complexe ale unui ion metalic dat, energia primei benzi de absorbţie trebuie să crească de-a lungul acestei serii.

Practic s-a constatat că există şiruri spectrochimice diferite pentru diferiţi atomi metalici centrali. În plus, pentru ionii centrali cu configuraţiile d^4, d^5, d^6, d^7, în care multiplicitatea stării fundamentale este diferită în funcţie de natura câmpului creat de liganzi, pot să apară două tipuri distincte de comportare spectrală. În aceste cazuri, influenţa liganzilor asupra spectrelor de absorbţie trebuie să fie caracterizată prin două şiruri spectrochimice. Mărimea raportului:

$$d(\Delta E)/\, d(\Delta)$$

reprezintă dependenţa variaţiei de energie ($\Delta E = E_{final} - E_{iniţial}$) de parametru de scindare şi ne indică dependenţa spectrochimică a diferitelor benzi de absorbţie şi totodată este o măsură a lărgimii benzilor.

Se ajunge , astfel, la concluzia că se poate prevedea o dependenţă spectrochimică numai pentru acele tranziţii d-d care au ca urmare modificarea numărului de electroni în nivelele t_{2g} şi e_g, cu alte cuvinte pentru tranziţii spin permise. Deci cu cât banda este mai largă, cu atât va fi mai mult deplasată la înlocuirea liganzilor într-o combinaţie complexă dată cu liganzi situaţi în apropierea acestora în seria spectrochimică.

Pentru tranziţii în care $d(\Delta E)/\, d(\Delta)=0$(în care numărul electronilor în nivelele t_{2g} şi e_g nu se schimbă), benzile de absorbţie sunt înguste şi nu prezintă dependenţă spectrochimică.

Tranziţiile care sunt însoţite de modificarea configuraţiei, $d(\Delta E)/\, d(\Delta)\neq 0$, conduc la apariţia benzilor largi, care ascultă de seria spectrochimică.

Scanned with OKEN Scanner

Se poate defini şi o ***serie spectrochimică a ionilor metalici centrali*** pentru acelaşi ligand, în mod analog seriei spectrichimice pentru liganzi.

Mn(II)< Ni(II)< Co(II) < Fe(II) < V(II) < Fe(III) < Cr(III) ≈ V(III) < Co(III) < Mo(IV) < Mo(III) <Rh(III) ≈ Ru(III) < Pd(IV) < Ir(III) < Re(IV) < Pt(IV)

Din această serie se observă o creştere a lui Δ (respectiv o scădere a lui λ) odată cu trecerea de la o serie de tranziţie la alta, şi anume, referindu-ne la Δ, avem : $3d^n < 4d^n < 5d^n$ la fel ca şi creşterea stării de oxidare. Datorită efectului Jahn- Teller pot apărea deviaţii de la simetria octaedrică iar acest fenomen poate afecta ordinea în această serie.

5.4.2.2.Seria nefelauxetică

Un compus coordinativ al unui metal tranziţional mai poate fi caracterizat în afară de parametru de scindare Δ şi de parametru repulsiei interelectronice deoarece efectele sale energetice au influenţă destul de mare asupra producerii spectrelor în domeniu VIZ şi UV. Frecvenţa tranziţiilor electronice se calculează, după cum este ştiut, din diferenţa de energie a nivelelor între care acestea au loc. Energiile experimentale obţinute din spectrele de absorbţie sunt aproape întotdeauna mai mici decât valorile calculate. Diferenţa obţinută poate fi pusă pe seama caracterului covalent al legăturii.

Delocalizarea orbitalilor e_g şi t_{2g} prin amestecarea lor cu orbitalii liganzilor pentru formarea orbitalilor moleculari, care determină o creştere a caracterului covalent al legăturii, reduce repulsia între electronii din *d* în interiorul ionului metalic, din combinaţia complexă, faţă de repulsia din interiorul ionului în stare liberă. Din această cauză pe lângă tăria câmpului creat de liganzi, forţele de repulsie interelectronică, reprezintă factori importanţi pentru o combinaţie complexă. În timp ce seriile spectrochimice ale liganzilor şi atomilor centrali sunt alcătuite pe baza parametrului Δ, seria nefelauxetică arată aranjarea acestora în funcţie de parametru β.

$$\beta = \frac{B(complex)}{B(ionliber)}$$

Scanned with OKEN Scanner

β reprezintă raportul dintre valoarea unui parametru reprezentativ al repulsiei interelectronice B în combinaţia complexă şi în ionul liber corespunzător. Valoarea mai mică a parametrului B, în combinaţia complexă faţă de ionul liber corespunzător explică deplasarea spre lungimi de undă mai mari (un efect batocrom), în general, în speciile coordinate.

Shäffer şi Jörgensen au alcătuit o ***serie nefelauxetică a liganzilor***, în care aceştia sunt aranjaţi în ordinea descreşterii parametrului de repulsie interelectronică β astfel:

$$F^- < H_2O < \text{uree} < NH_3 < \text{en} < ox^- < NCS^- < Cl^- \approx CN^- < Br < I^-$$

Această serie este foarte diferită de seria spectrochimică a liganzilor şi reflectă tendinţa acestora de a forma legături covalente în combinaţiile complexe. Astfel, ionul fluorură şi apa au pentru parametru β valori aproape de unitate, deoarece formează cu un ion central dat combinaţii complexe cu cel mai redus caracter covalent, iar liganzii care formează legături cu un caracter predominant covalent au valori mici pentru acest parametru. În concluzie parametru β ne dă informaţii cu privire la caracterul covalent al lagăturii metal- ligand.

5.4.3. Culoarea ionilor complecşi explicată prin teoria câmpului cristalin

Culoarea este o senzaţie, percepută ca rezultat al acţiunii luminii de diferite lungimi de undă asupra ochiului. Între culoare şi lumină există o strânsă legătură; oricărei senzaţii luminoase îi corespunde şi o senzaţie de culoare, iar absenţa luminii exclude perceperea culorii. Deci, culoarea apare ca o proprietate a corpurilor care emit lumină şi a corpurilor care nu au lumină proprie, iar explicarea completă a noţiunii de culoare poate fi făcută cu ajutorul mai multor ramuri ale ştiinţei: fizică, chimie, fiziologie, psihologie, etc.

Pentru a putea explica culoarea ionilor, care este în directă legătură cu spectrele de absorbţie este nevoie să introducem câteva noţiuni de ajutătoare.

5.4.3.1. Natura luminii

Lumina vizibilă sau domeniul radiaţiilor vizibile cuprinde spectrul de oscilaţii electromagnetice cu lungimi de undă între 380 şi 800 nm.

Scanned with OKEN Scanner

La trecerea luminii prin medii mai dense, viteza ei scade cu atât mai pronunţat cu cât frecvenţa este mai mare. Deci, radiaţiile cu lungime de undă mai scurtă vor fi deviate mai pronunţat de la direcţia iniţială. Această lege a fost demonstrată experimental de I. Newton prin descompunerea luminii albe în culori monocromatice componente cu ajutorul prismei.(fig. 5.3)

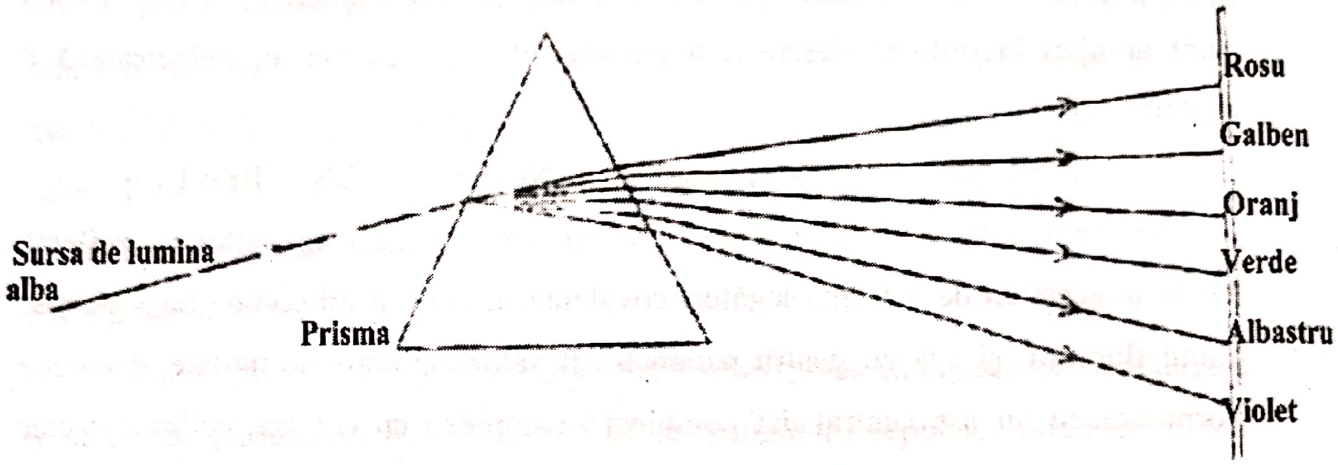


Fig. 5.3. Descompunerea luminii albe

Radiaţiile luminoase de o anumită lungime de undă, numite *radiaţii monocromatice*, sunt percepute ca având o anumită culoare pură saturată, a cărei denumire este stabilită pentru fiecare lungime de undă(tab.5.3.). Perechile de culori care prin amestecare aditivă produc impresia de lumină albă sunt numite *culori complementare*.Un corp apare alb ochiului nostru când reflectă sau permite să treacă toate radiaţiile spectrului vizibil şi apare negru când absoarbe toate radiaţiile (fig. 5.4. a şi b)

Corpurile colorate absorb numai unele porţiuni ale spectrului vizibil, acest fenomen numindu-se absorbţie selectivă.

Scanned with OKEN Scanner

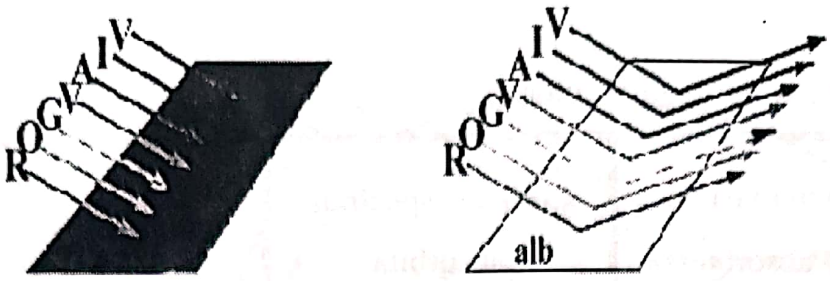


Fig.5.4.
Absorbţia luminii de către corpurile negre(a) şi albe(b)

Spre exemplu o substanţă este galbenă dacă absoarbe toate culorile din componenţa luminii albe, cu excepţia culorii galbene (fig. 5.5.c), sau dacă absoarbe culoarea complementară ei (din lumina albă), care este în acest caz indigo. (fig. 5.5.d).

Când un corp absoarbe selectiv numai un anumit domeniu de lungimi de undă, radiaţiile reziduale au culoare complementară a acesteia (sau, mai corect, produc în ochi aceeaşi senzaţie ca şi culoară complementară celei absorbite(tabelul 5.3.).

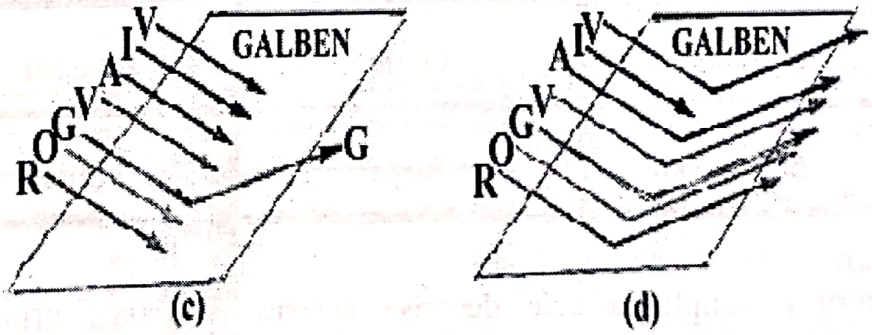


Fig.5.5. c.şi d. Absorbţia luminii de către culoarea galbenă

Corespondenţa între culorile complementare nu poate fi stabilită riguros decât dacă se fixează drept referinţă lumina albă.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.2. Spectrul vizibil şi culorile

Lungimea de undă absorbită, λ, (nm)	Culoarea spectrală absorbită	Culoarea complementară
380 – 433	Violet	galben-verde
433 – 450	Indigo	galben
450 – 460	Albastru	oranj
460 – 470	Verde-albastru	roşu
470 – 530	Verde	purpuriu
530 – 550	Galben-verde	violet
550 – 565	Galben	indigo
565 – 680	Oranj	albastru
680 – 800	Roşu	verde

Pentru a simplifica cele descrise anterior se poate urmării diagrama culorilor în figura 5.6, în care cu linie groasă, la exterior, s-a reprezentat emisia iar cu linie subţire, în interior, s-a reprezentat absorbţia. Culorile fundamentale (cercurile mari) dau prin compunere, două câte două, culorile secundare (cercurile mici cuprinse în diagramă între acestea). Culorile opuse sunt complementare; absorbţia în regiunea unei culori din spectru lasă necompensată culoarea complementară

Scanned with OKEN Scanner

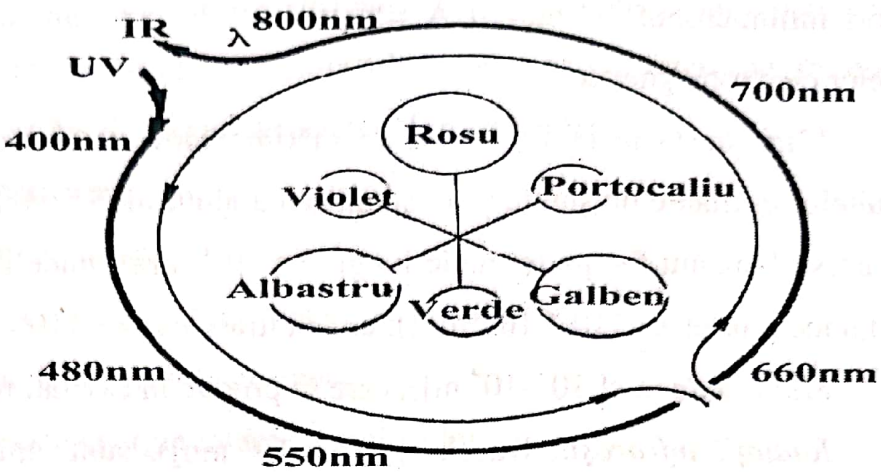


Fig. 5.6.

Diagrama culorilor

Spre exemplu, soluţia de $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ este verde albăstrui deoarece ionul de Cu^{+2} absoarbe lumina oranj şi roşie iar culoarea rezultantă este formată din amestecul celor două culori complementare corespunzătoare : albastru spre verde (fig. 5.7.)

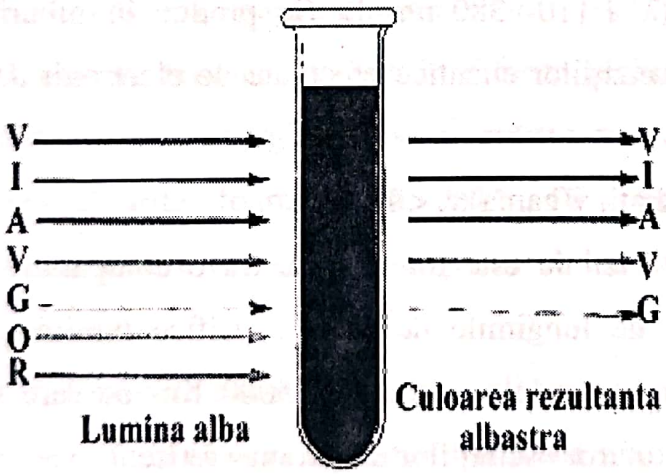


Fig. 5.7

Culoarea soluţiei de $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$

Domeniul undelor electromagnetice cunoscut în prezent este cuprins într-un interval al valorilor lungimilor de undă extrem de larg şi se împarte în mai multe subdomenii. Marea varietate a valorilor lungimilor de undă a făcut necesară folosirea mai multor unităţi de lungimi de undă. Astfel sunt folosite: unitatea X ($1uX=10^{-}$

Scanned with OKEN Scanner

^{11}cm), angstromul (1Å=10^{-8}cm), micronul (1μ=10^{-4}cm), centimetrul, metrul, etc. şi uneori milimicronul (1mμ=10 Å =10^{-7}cm). Mai jos sunt redate subdomeniile undelor electromagnetice.

Unde herţiene (λ are ordin de mărime nm), care se produc cu ajutorul circuitelor oscilante obişnuite şi se studiază cu ajutorul circuitelor electrice uzuale. Din acest domeniu fac parte: unde lungi (λ > 10^{12} nm); unde medii(λ ϵ [10^{11}-10^{12} nm]);unde scurte(λ ϵ [10^{10}-10^{11} nm]); unde ultrascurte(λ ϵ [10^{9}- 10^{10} nm]).

Microunde (λ ϵ[10^{6} -10^{9} m]), care se produc în cavităţi rezonante.

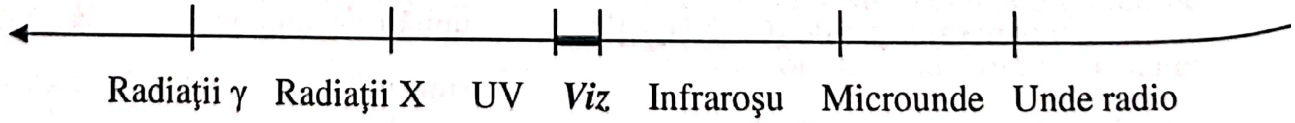
Radiaţii infraroşii, IR, (λ ϵ[800 - 10^{6} nm]), sunt emise în procesele de radiaţie termică şi prin descărcări de gaze.

Radiaţii vizibile, VIS, (λ ϵ [380 -800 nm]), care deşi ocupă un interval de lungimi de undă foarte îngust, sunt totuşi importante prin proprietatea lor de a impresiona ochiul. Se produc în procesele de radiaţie termică sau descărcări de gaze, precum şi prin fenomenul de fluorescenţă (emisia unor radiaţii ca urmare a iluminării unor corpuri cu alte radiaţii cu lungimi de undă mai mici). Detectarea radiaţiilor vizibile (lumina) se face cu ochiul liber, cu celule fotoelectrice sau prin fotografiere.

Radiaţii ultraviolete, UV,(λ ϵ [10- 380 nm]). Se produc în tuburi de descărcări în gaze, ca urmare a tranziţiilor cuantice efectuate de electronii de pe învelişul periferic al atomilor

Radiaţii X (Röentgen)şi radiaţii γ(gama)(λ < 10 nm).

Domeniul ocupat de radiaţiile vizibile este foarte mic. Ca o comparaţie am putea spune că domeniul ocupat de lungimile de undă specifice luminii albe reprezintă o fantă cu lărgimea de 1 mm într-un zid de 25000 Km pe care sunt reprezentate lungimile de undă ale tuturor oscilaţiilor electromagnetice.



Scanned with OKEN Scanner

Radiaţiile din domeniul UV, VIS şi IR sunt emise sau absorbite în tranziţii între stări energetice legate fie de structura învelişului electronic periferic al atomilor centrali sau moleculelor compuşilor coordinativi interesaţi în emisie respectiv în absorbţie, fie de modul de rotaţie al moleculelor.

5.4.3.2. Spectre electronice

5.4.3.2.1.Spectre moleculare

Atunci când un foton loveşte o moleculă el poate suferi:

- difuzie - şoc elastic fără pierdere de energie
- absorbţie care măreşte energia internă a moleculei

La absorbţia unui foton, o moleculă suferă trei feluri de schimbări energetice în funcţie de energia fotonului :

- variaţie a energiei de rotaţie
- variaţie a energiei de vibraţie
- variaţie a energiei electronice

Moleculele absorb şi emit energia în cuante:

$$\Delta E = h\nu = hc / \lambda$$

$h = 6{,}62 \cdot 10^{-27}$ erg·s = constanta lui Planck

v = viteza de propagare a luminii în vid $\approx 3 \cdot 10^{10}$ m/s

O cuantă de lumină posedă în diferite regiuni spectrale energii diferite (vezi tabelul nr. 5.3). Energia necesară pentru a provoca schimbări în starea de rotaţie a moleculei este foarte mică (10^{-2}- 10^{-3} Kcal/mol). Aceste tranziţii sunt corespunzătoare (ca energie) *regiunii de microunde* din spectru (λ = 1 cm = 10 000μ= 10^{7}nm).

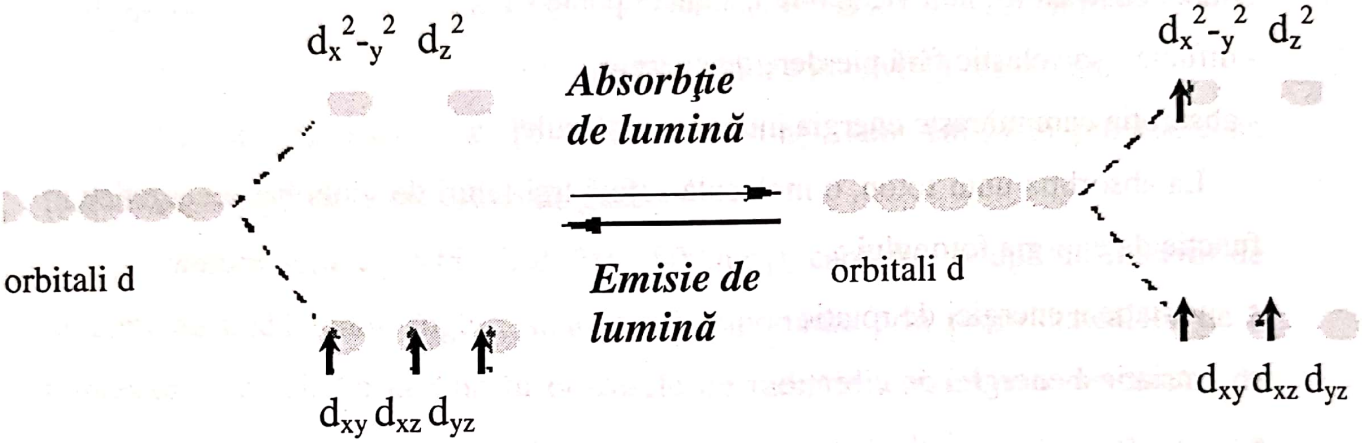
Energiile necesare pentru realizarea unor tranziţii între nivelele de vibraţie sunt de ordinul câtorva Kcal/ mol caracteristice *spectrelor IR* (800 - 10^{5} nm).

În regiunile *vizibil şi UV* (800 – 100 nm) se produc tranziţii electronice din starea fundamentală într-un orbital vacant. Pentru aceasta este nevoie de energii foarte mari (36 – 290 Kcal /mol)care depind de natura legăturii excitate. Trebuie

Scanned with OKEN Scanner

precizat că întotdeauna tranziţiile electronice sunt însoţite de foarte multe tranziţii de vibraţie şi rotaţie şi deci spectrul este ***electronic – vibratoriu – rotatoriu.***

Absorbţia luminii în regiunea vizibilă şi ultravioletă a spectrului este datorită unor tranziţii între niveluri electronice diferite ale moleculei (conform schemei de mai jos)



Energiile necesare pentru excitarea electronică a moleculelor variază între 30-300 kcal/mol şi deci sunt mult mai mari decât cele ce determină excitarea nivelurilor de vibraţie şi de rotaţie. Spectrele electronice cuprind lungimile de undă 800-100 nm. Ochiul omenesc percepe numai o parte din vibraţiile electromagnetice determinate de tranziţiile electronice şi anume pe acelea cu lungimile de undă cele mai mari (sau frecvenţele cele mai mici).

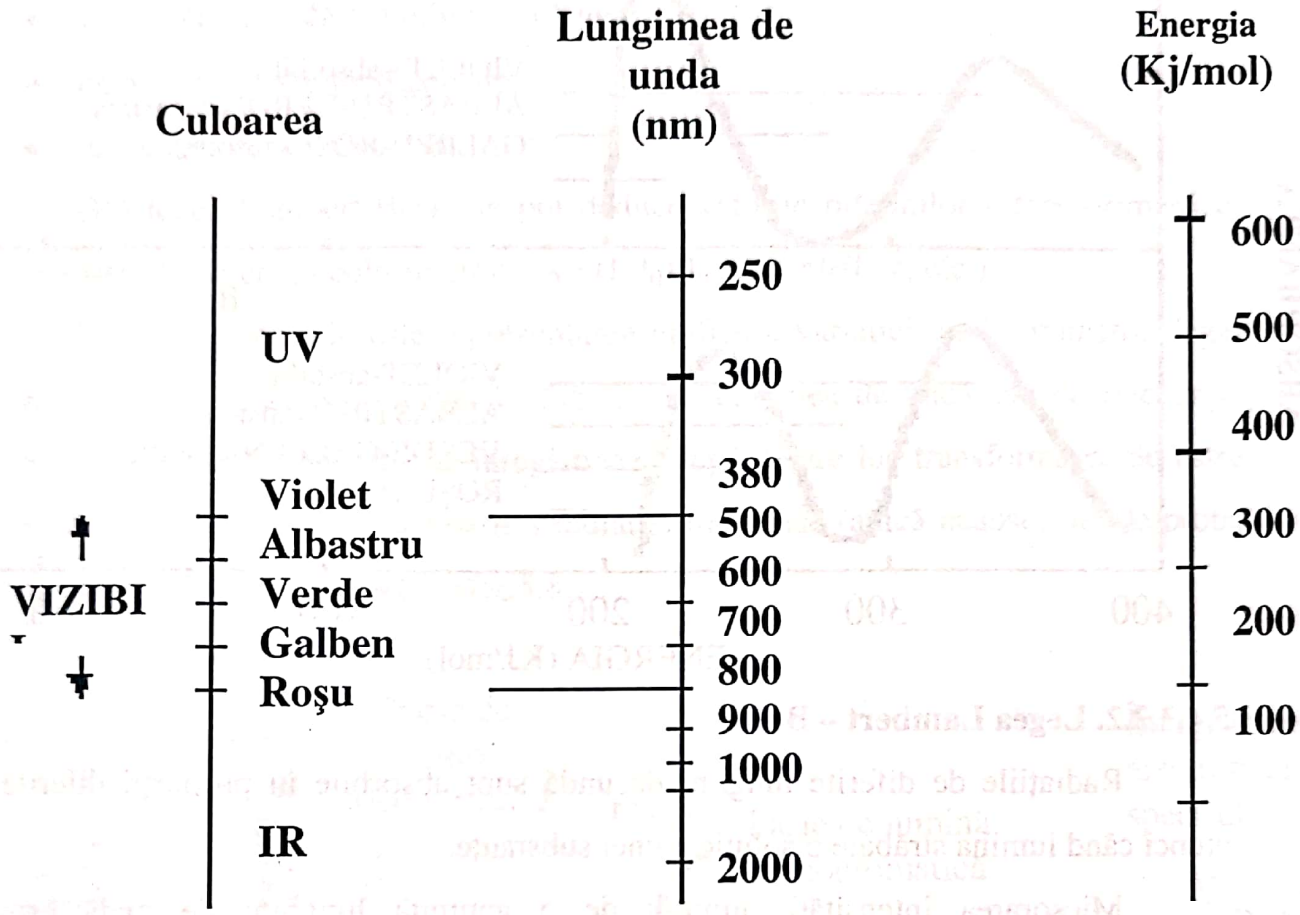
Din motive practice, domeniul spectral al tranziţiilor electronice se împarte în trei regiuni:

Tabelul nr. 5.3.Domeniul spectral al tranziţiilor electronice

domeniul	λ(nm)	hν (kcal/mol)
vizibil	800 – 380	36 - 71
ultraviolet apropiat	380 – 180	71 - 160
ultraviolet de vid	180 – 100	160 - 286

Scanned with OKEN Scanner

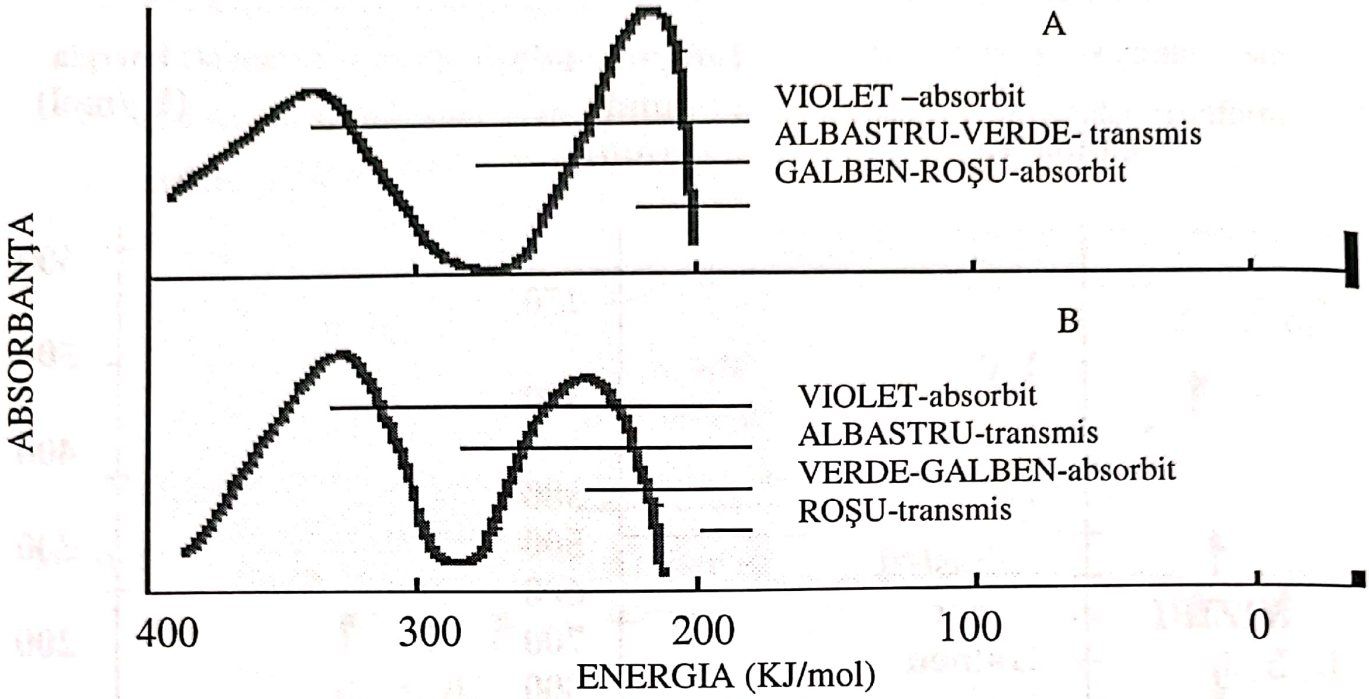
Corespondenţa între lungimea de undă (în nm), energia absorbită (în kj/mol) şi culoarea corespunzătoare este redată mai jos:



Spectrele UV şi VIS sunt asociate cu tranziţiile electronice care au loc la trecerea moleculelor din starea fundamentală într-o stare excitată electronic şi se petrece într-un timp extrem de scurt ($\approx 10^{-15}$s), în care electronii practic rămân pe loc. Orice tranziţie între două astfel de nivele energetice va avea drept consecinţă apariţia unei linii în spectru de absorbţie al moleculei. Contopirea mai multor linii dă naştere la un ***spectru cu benzi de absorbţie***.

Din reprezentările spectrelor de absorbţie ale compuşilor A şi B, de mai jos, se poate deduce culoarea fiecăruia ţinând cont de corespondenţele între culorile absorbite şi cele complementare lor (tabelul 5.3.). În urma compunerii culorilor se află culoarea compusului A- smarald, iar compusul B rubin.

Scanned with OKEN Scanner



5.4.3.2.2. Legea Lambert – Beer

Radiaţiile de diferite lungimi de undă sunt absorbite în proporţii diferite atunci când lumina străbate o soluţie a unei substanţe.

Micşorarea intensităţii luminii de o anumită lungime de undă este independentă de intensitatea iniţială dar dependentă de grosimea stratului de substanţă absorbită (l)şi de concentraţia c(mol/l) a soluţiei. Se poate scrie pentru o soluţie care este străbătută de lumină cu intensitatea incidentă I_0 şi iar intensitatea luminii transmise este notată I_t, **Legea Lambert – Beer** :

$$E = D = 1/T = \lg I_0/I_t = \epsilon \cdot c \cdot l$$

E reprezintă logaritmul inversului transmisiei şi se numeşte extincţie sau densitate optică.

T se numeşte transmisie (sau transparenţă)şi este egală cu raportul dintre I_t şi **I**. Valoarea T raportată la unitatea de grosime a unui strat de 1 cm, se numeşte coeficient de transmisie.

Є, reprezintă coeficientul molar de extincţie, atunci când concentraţia c este exprimată în mol/l. Se mai numeşte absorbtivitate molară şi este o proprietate

Scanned with OKEN Scanner

caracteristică substanţei, independentă de concentraţie. ϵ se măsoară în $1000cm^2/mol$ şi este o mărime constantă care depinde de :

- lungimea de undă a luminii incidente,
- de natura substanţei dizolvate,
- de temperatura substanţei.

Din legea Lambert-Beer se pot deduce valorile mărimilor fotocolorimetrice, folosite, de obicei în colorimetrie ($A = (I_t - I_0)/I_0$, $E = \lg I_0/I$, ϵ, etc.)

Spectrul electronic este reprezentarea grafică a variaţiei unui parametru, legat de absorbţia energiei radiante, în funcţie de lungimea de undă sau de frecvenţă. Acest spectru de absorbţie se înregistrează după ce are loc transformarea de către detectorul unui ***spectrofotometru*** a radiaţiei transmise (adică neabsorbite de proba de analizat) în curent electric (fig.5.8.)

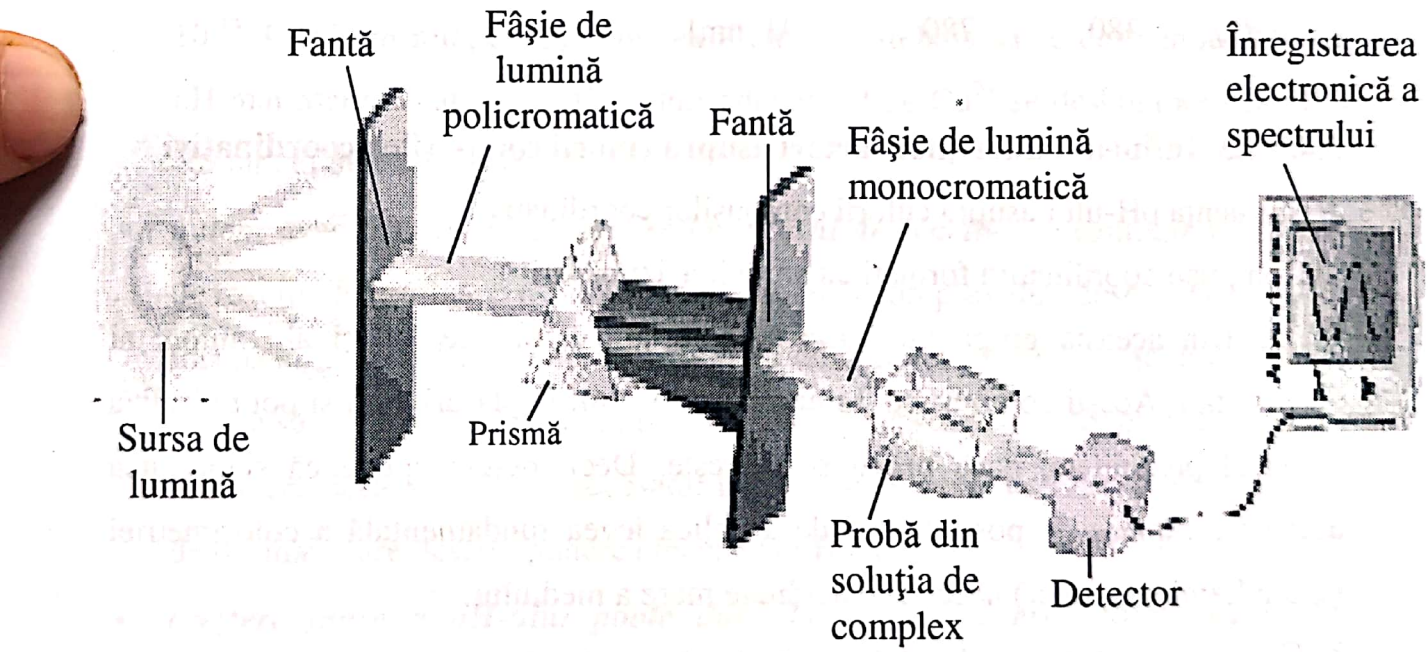


Fig. 5.8.Întrgistrarea spectrului electronic a unei soluţii de complex

Pe abscisa spectrului obţinut (vezi fig.5.9.), se notează fie lungimea de undă λ (exprimată în nm sau în unele lucrări mai vechi în Å), fie frecvenţa exprimată ca număr de undă $\gamma\square[cm^{-1}]=10^7/\lambda[nm]$, sau exprimat în kilokaiser ($1kK = 10^3\ cm^{-1}$).

Scanned with OKEN Scanner

Pe ordonata acestui spectru se reprezintă **T** sau **E.** Apar astfel unele maxime şi minime. Intensitatea benzii integrată, ce dă aria cuprinsă sub curba din fig. 5.9.(se utilizează cm^{-1} în abscisă), este o măsură a probabilităţii unei tranziţii de la un nivel energetic la altul în absorbţie sau emisie. Această probabilitate este teoretic proporţională cu pătratul unei cantităţi cunoscută ca dipol moment de tranziţie.

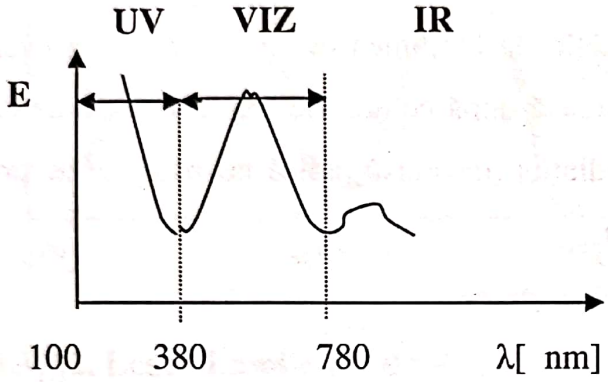


Fig. 5.9.
Variaţia spectrului de absorbţie în domeniile ultraviolet, vizibil şi infraroşu

5.4.3.2.3. Influenţa diferiţilor factori asupra culorii compuşilor coordinativi

A. Influenţa pH-ului asupra culorii compuşilor coordinativ

a) Compuşii coordinativi formaţi cu anionii acizilor tari

Din această grupă fac parte complecşii cu ioni de iod şi alţi anioni ai acizilor tari. Aceşti compuşi coordinativi sunt stabili la pH-uri mici şi pot hidroliza formând precipitate, dacă pH-ul se măreşte. Deci, putem spune că stabilitatea acestor complecşi şi posibilitatea de a aplica legea fundamentală a colorimetriei (legea Lambert - Beer) necesită o aciditate mare a mediului.

b) Compuşii coordinativi formaţi cu anionii acizilor slabi

Din această grupă fac parte complecşii cu majoritatea reactivilor utilizaţi în colorimetrie: ditizonă, aluminonă, alizarină, glioxima, etc. Reacţia de descompunere a complexului XR de către protoni se poate scrie:

$$XR + H^+ \leftrightarrow HR + X^+ \quad , K_{ech}=\frac{[HR][X^+]}{[XR][H^+]}$$

Scanned with OKEN Scanner

Cu ajutorul constantei de disociere a acidului slab HR, $K_d = \frac{[H^+][R^-]}{[HR]}$, şi a constantei reacţiei de formare a complexului XR, $K_f = \frac{[X^+][R^-]}{[XR]}$, se poate obţine uşor ecuaţia:

$K_{ech} = \frac{K_f}{K_d}$. Complexul colorat se va descompune pe jumătate $[X^+]=[XR]$, dacă îndeplineşte condiţia: $\mathbf{K_{ech}} = \frac{[HR]}{[H^+]}$ sau $\mathbf{[H^+]} = \frac{[HR]}{K_{ech}} = \mathbf{[HR]}\frac{K_d}{K_f}$

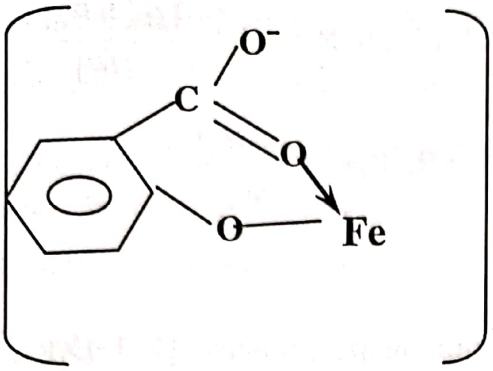
Din această ultimă ecuaţie se pot obţine mai multe informaţii, şi anume:

- ***condiţia de descompunere a unor astfel de complecşi, de către acizi.*** Astfel, spre exemplu, pentru formarea complexului cu acidul salicilic avem următoarele constante de formare: pentru Cu^{2+}, $K_f = 10^{-11}$ iar pentru Fe^{3+}, $K_f = 10^{-16}$. Conform relaţiei (5) complexul cu Cu^{2+} trebuie să se descompună la un pH mai mare decât cel de Fe^{3+}. Într-adevăr cel de Cu^{2+} se descompune la pH≈ 4,5 iar cel de Fe^{3+} la pH=2.
- ***putem avea informaţii cu privire la excesul de reactiv.*** O cantitate mai mare de reactiv determină şi o stabilitate mai mare a complexului, descompunerea lui începând la un pH mai mic. De exemplu complexul de Fe^{3+} cu acidul salicilic, începe să se descompună la un ph≈ 2,5, când excesul de reactiv este de două ori mai mare decât cantitatea necesară. Dacă, însă excesul de reactiv este de 1000 de ori mai mare descompunerea începe la pH= 1-1,5.
- ***creştere mare a pH-ului poate duce la descompunerea complexului.*** Se formează astfel hidroxidul metalului respectiv. Drept urmare se modifică numărul de coordinaţie , obţinându-se complecşi noi de altă culoare.

Exemplu: Tot pentru complexul acidului salicilic cu Fe^{3+} vom avea:

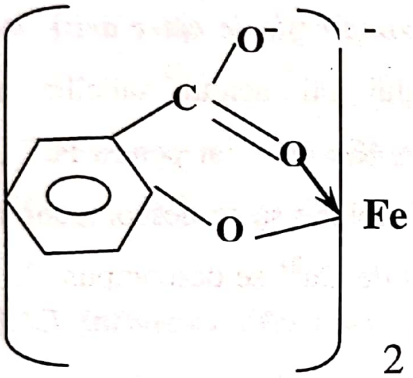
La pH< 4, formula complexului este: $[Fe(C_7H_4O_3)]^+ + A^-$,unde A^- este un anion iar structura este redată mai jos:

Scanned with OKEN Scanner



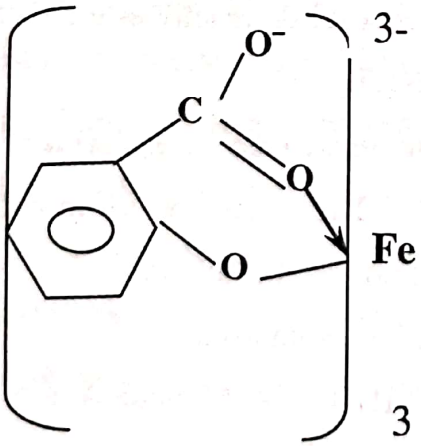
$+ A^-$ Complexul are culoarea violet

La 4<pH< 9, formula complexului este: $[Fe(C_7H_4O_3)_2]^- + B^+$,unde B^+ este un cation iar structura este redată mai jos:



$+ B^+$ Complexul are culoarea roşie

La pH> 9, formula complexului este: $[Fe(C_7H_4O_3)_3]^{3-} + 3B^+$,unde B^+ este un cation iar structura este redată mai jos:



$+ 3B^+$ Complexul are culoarea galbenă

Scanned with OKEN Scanner

Relaţia dintre stabilitatea unui complex în soluţie şi pH se poate reprezenta printr-un grafic. Spre exemplu, Musakin, pentru soluţia complexului aluminiului(III) cu aluminona a reprezentat variaţia extincţiei (E) în funcţie de pH.(fig.5.10.)

Extincţia creşte până la pH=3, unde ajunge la maxim, iar apoi scade brusc.

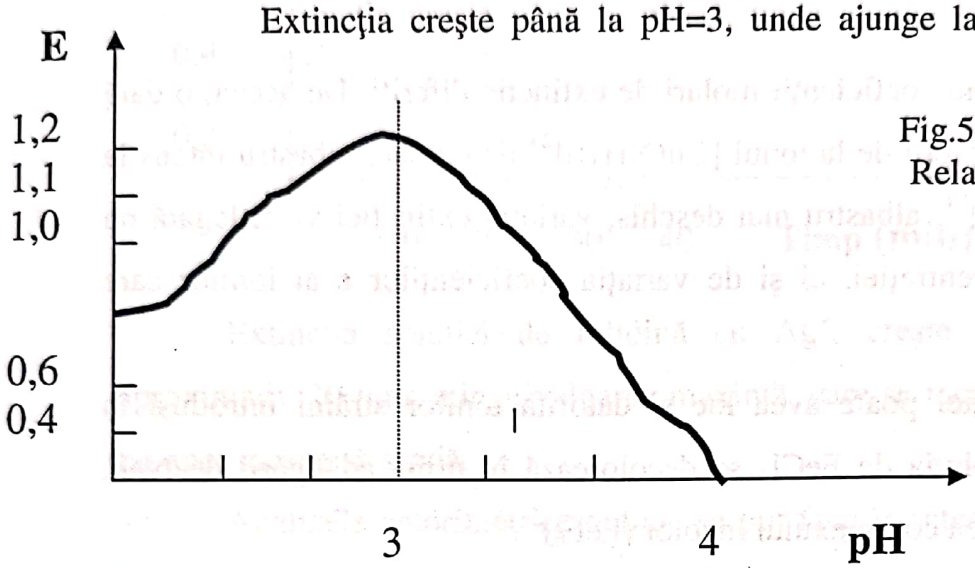


Fig.5.10
Relaţia dintre extincţia complexului aluminonă-Al^{3+} şi pH

La majoritatea compuşilor coordinativi, creşterea până la o anumită valoare de pH, a extincţiei şi apoi descreşterea acesteia este firească. Uneori variaţia extincţiei cu schimbarea pH-ului este legată de faptul că mulţi coloranţi (liganzi) folosiţi în analiza colorimetrică sunt indicatori pentru ionii de hidrogen. De exemplu alizarina se foloseşte pentru determinarea aluminiului, schimbându-şi culoarea de la galben la roşu-violet la pH= 5,5.

La analiza colorimetrică a unor astfel de complecşi, menţinerea riguroasă a pH-ului are un rol important.

B. Influenţa moleculelor proprii asupra culorii compuşilor coordinativi

O mare importanţă în abaterile de la legea fundamentală a colorimetriei o are procesul formării de complecşi şi mai ales cei care se formează cu moleculele proprii, ca în exemplu de mai jos:

$$CoCl_2 + CoCl_2 \leftrightarrow Co[CoCl_4]$$

Soluţia de $CoCl_2$ este albastră la o concentraţie mare şi devine roz prin diluare, acest lucru reflectându-se în variaţia extincţiei, E.

Scanned with OKEN Scanner

Acelaşi fenomen se poate observa şi sub influenţa moleculelor unui solvent asupra unui compus coordinativ.

Exemplu: $[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow [Cu(NH_3)_3H_2O]^{2+} + NH_4OH$

$[Cu(NH_3)_3H_2O]^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow [Cu(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+} + NH_4OH$

Toţi aceşti ioni au coeficienţii molari de extincţie diferiţi. De aceea, o dată cu diluţia, pe măsura trecerii de la ionul $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ de culoare albastru intens la ionul $[Cu(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$, albastru mai deschis, variaţia extincţiei va fi legată nu numai de variaţia concentraţiei, ci şi de variaţia coeficienţilor ε ai ionilor care absorb lumina.

Variaţia extincţiei poate avea loc şi datorită ionilor străini introduşi în soluţie. De exemplu soluţia de $FeCl_3$ se decolorează în urma adăugării de NaF, deoarece are loc formarea complexului incolor $[FeF_6]^{3-}$.

C. Influenţa timpului asupra culorii compuşilor coordinativi

Uneori culoarea unui compus nu apare imediat ci după un timp oarecare, având loc *maturarea coloraţiei.* Exemplu: la complexul fosfo-molibdenic, colorimetrarea se face după 50-60 min, atunci când extincţia este constantă.

Alteori, din potrivă, se obţine la început o coloraţie maximă, iar apoi intensitatea scade treptat. Are loc *decolorarea soluţiei.* De exemplu pentru cupferonatul de vanadiu, care este brun-roşcat, detreminările colorimetrice trebuiesc făcute imediat după obţinerea coloraţiei, deoarece după aproximativ 30 min extincţia scade.

Un caz interesant îl constituie complexul argintului cu tolidină, de culoare albastră. În figura 5.11. este redată curba obţinută de către L. M. Kulberg ce reprezintă instabilitatea culorii odată cu trecerea timpului.

Scanned with OKEN Scanner

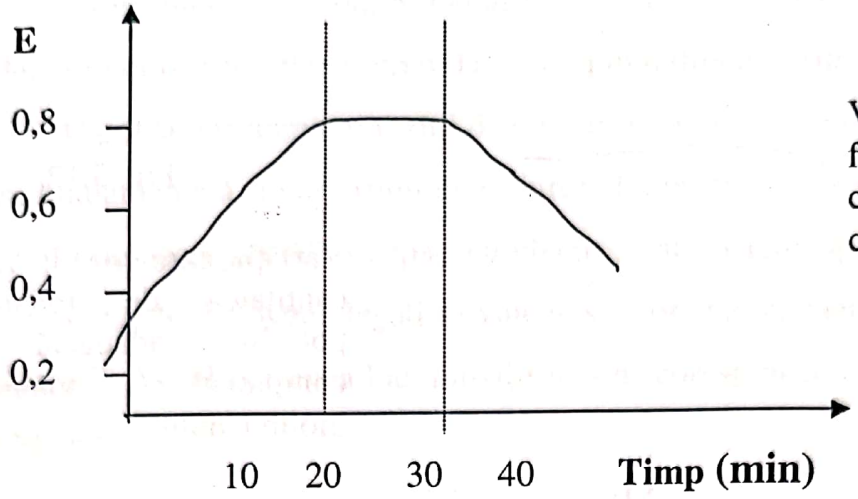


Fig.5.11.
Variaţia extincţiei în funcţie de timp a complexului de tolidină cu Ag^+

Extincţia soluţiei de tolidină cu Ag^+, creşte , la început, iar după aproximativ 20 min, atinge valoarea maximă, care se menţine timp de 10 minute, iar apoi începe să scadă.

Analizele colorimetrice optime se pot face în intervalul de timp între 20 şi 30 de minute din momentul obţinerii soluţiei de complex. Aceasta deoarece colorimetrarea este cea mai precisă şi mai sensibilă în domeniul intensităţii maxime a coloraţiei.

D. Influenţa temperaturii asupra coloraţiei compuşilor coordinativi

Intensitatea culorii deci şi extincţia, depinde de temperatură. De obicei ridicarea temperaturii soluţiei de complex are ca efect creşterea extincţiei. Deci, în efectuarea analizelor colorimetrice temperatura trebuie păstrată constantă în limitele $\pm 1\text{-}3^0C$.

E. Influenţa diferitelor condiţii de formare a complexului asupra culorii acestuia

Formarea complexului colorat şi intensitatea lui depind de multe ori de anumite condiţii, cum ar fi: cantitatea şi ordinea de adăugare a reactivilor, concentraţia acestuia, etc.

În figura 5.12. este reprezentată variaţia extincţiei complexului rodanic al molibdenului în funcţie de cantitatea de rodanură de potasiu adăugată.

Scanned with OKEN Scanner

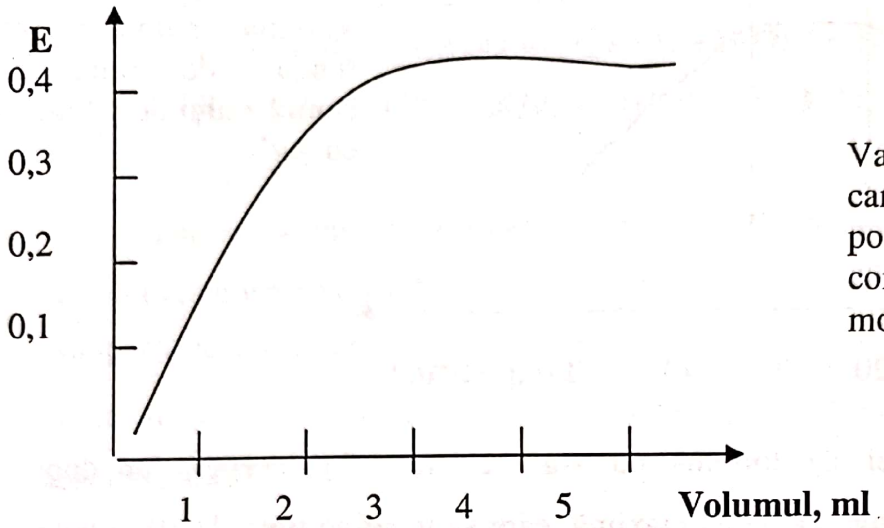


Fig. 5.12.

Variaţia extincţiei în funcţie de cantitatea de rodanură de potasiu adăugată pentru complexul rodanic al molibdenului

Se poate observa că odată cu adăugarea cantităţii de rodanură, extincţia creşte până la o limită, după care excesul de reactiv nu mai are nici o influenţă.

Există şi cazuri în care alţi reactivi se comportă altfel. La adăugarea excesului lor extincţia se micşorează. Ca urmare, dacă nu se vor adăuga cantităţile exacte de reactivi atunci determinările colorimetrice nu mai pot fi precise (având loc abateri de la legea fundamentală a colorimetriei).

5.4.3.3. Spectre de absorbţie ale compuşilor de coordinaţie

5.4.3.3.1. Tipuri de legături absorbante (grupe cromofore)

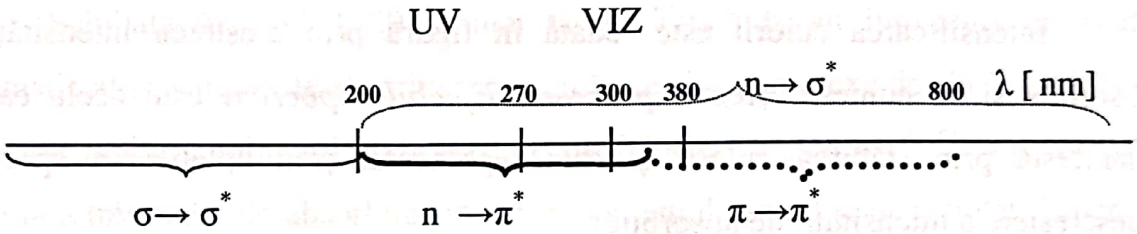
În funcţie de natura electronilor implicaţi sau a orbitalilor implicaţi există mai multe feluri de tranziţii electronice. Electronii vor putea participa la tranziţiile electronice din următorii orbitali (prezentaţi în tabelul următor cu energia crescătoare de jos în sus):

E ↑	*Orbital molecular*	*Simbol*
	Antilegătură σ	σ^*
	Antilegătură π	π^*
	Legătură π	π
	Nelegătură	n
	Legătură σ	σ

Scanned with OKEN Scanner

Moleculele care conţin numai legături δ vor necesita cele mai mari energii şi deci se vor excita cel mai greu. De exemplu hidrocarburile saturate cu legături C-C şi C-H pot suferi numai tranziţii $\delta \rightarrow \delta^*$.Orbitalii δ^* nu sunt ocupaţi cu electroni în stare fundamentală şi vor primii un electron din legătura δ (λ sub 140 nm)

Orbitalii de "nelegătură" ocupaţi cu electroni neparticipanţi sau electroni p ca cei de la N, O, S, halogeni legaţi covalent se vor excita mai uşor decât electronii legăturii δ. Astfel vor avea loc tranziţii $n \rightarrow \delta^*$ corespunzătoare lungimilor de undă λ >200 nm.



Grupele de atomi dublu legate se numesc ***grupe cromofore***. Ele apar în compuşii organici. Cromoforul este definit, deci , ca un sistem ce conţine electroni (de obicei n sau π) datorită cărora are loc absorbţia de energie radiantă în domeniul VIZ şi UV (substanţele apărând astfel colorate). Exemple: -N=N-(gruparea azo), -NO_2 (gruparea nitro), -NO(gruparea nitrozo), CO(gruparea carbonil). Aceste grupări sunt electrono-donoare. Auxocromii sunt grupări saturate (posedând atomi cu electroni neparticipanţi) care nu absorb în UV şi VIZ. Aceştia au proprietatea de a conferi culoare altor materiale. Ei sunt ataşaţi unor cromofori, ce se află în structura coloranţilor şi produc un efect botocrom şi hipercrom (fig.5.13.). Exemple : -NH_2, -NH-R, -OH, -OR (grupări electrono-acceptoare).

Efectul batocrom (sau deplasarea spre roşu) este dată de deplasarea maximului spectral spre valori ale lui λ mai mari şi în consecinţă închiderea culorii. Deschiderea culorii este datorată deplasării maximului spectral spre valori ale lui λ mai mici şi se numeşte efect ***hipsocrom***.

Scanned with OKEN Scanner

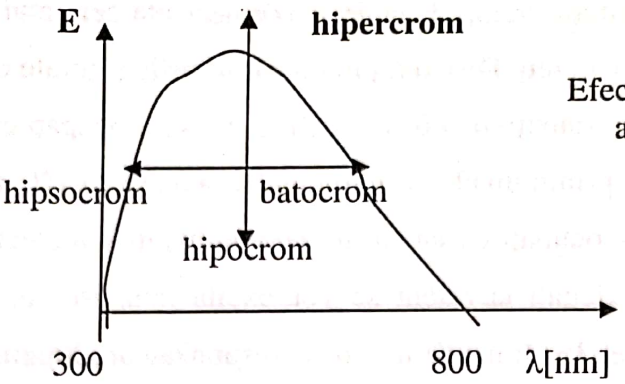


Figura 5.13.

Efectele deplasărilor maximului de absorbţie în domeniul vizibil

Intensificarea culorii este redată în figură prin creşterea intensităţii de absorbţie şi se numeşte efect ***hipercrom. Efectul hipocrom*** este acela care se manifestă prin slăbirea culorii şi este reprezentat prin aplatizarea spectrului (descreştere a intensităţii de absorbţie).

Punctul isosbestic (sau isobestic) este punctul comun, de extincţie egală, al tuturor spectrelor electronice ale unui compus coordinativ, generate prin modificări, de exemplu, de timp sau de pH. Acesta indică o transformare chimică progresivă: A (acid)→ N(neutru)→B(bază). De exemplu trecerea formei acide a unui indicator compus coordinativ (colorat) în formă bazică (fig. 5.14.)

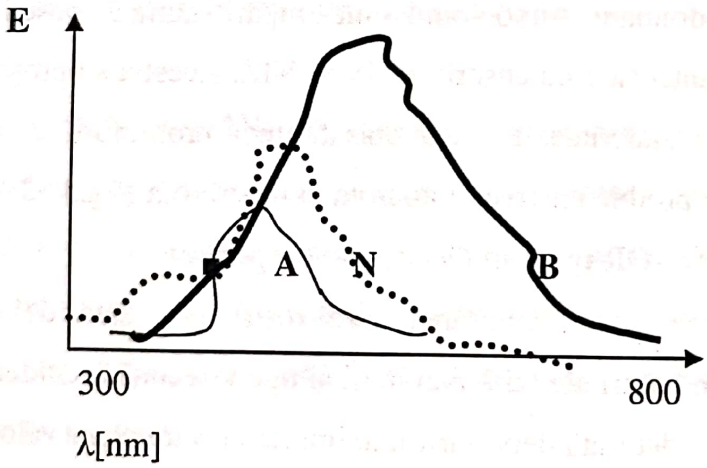


fig. 5.14.

Reprezentarea variaţiei extincţiei a celor trei forme, acidă, neutră şi bazică ale unui compus coordinativ colorat (indicator)

Înainte de elaborarea teoriei coordinaţiei s-au făcut încercări de a stabili o legătură între culoarea unei combinaţii complexe şi prezenţa unor anumite grupări, deci între culoare şi structura compusului. Werner a studiat acestă problemă şi a ajuns la concluzia că modul de aranjare a ligandului în jurul ionului central şi

Scanned with OKEN Scanner

natura atomilor donori ai liganzilor determină culoarea combinaţiei complexe. Astfel a observat că:

- şase atomi de oxigen determină apariţia ***culorii verzi*** sau ***albastre***;
- doi atomi de oxigen şi patru atomi de azot determină apariţia culorii ***purpurii*** sau ***roşii***
- un atom de oxigen şi cinci atomi de azot determină apariţia culorii ***roşu cărămiziu***
- şase atomi de azot determină apariţia culorii ***galbene.***

Schibata în anul 1920 şi mai târziu Tsuchida au întreprins un studiu sistemstic al spectrelor de absorbţie ale combinaţiilor complexe de Co^{3+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}. În foarte multe combinaţii complexe de tip $[Co(NH_3)_{6-n}(NO_2)_n]^{(3-n)+}$ s-a constatat apariţia a trei benzi de absorbţie situate în domeniul vizibil şi ultraviolet. Tsuchida ajunge la următoarele concluzii:

- prima bandă din domeniul 450 - 550 nm este datorată tranziţiilor electronice în nivelul incomplet ocupat al ionului central,
- a doua bandă din domeniul 320 - 400 nm este datorată tranziţiilor electronice care iau parte la legătura coordinativă. În realitate cea de-a doua bandă de absorbţie se constată a fi o funcţie de legătură.
- a treia bandă de absorbţie de lungimi de undă foarte mici apare doar în cazul prezenţei în moleculă a două grupări acide în poziţia trans una faţă de alta. Acest lucru a fost stabilit prin studierea nitro-amminelor complexe de Co.

Mai târziu Linhard şi Weigel descoperă, studiind spectrele de absorbţie ale amminelor complexe de Co(III) şi Cr(III), că în domeniul 220 - 650 nm există benzi de absorbţie caracteristice:

- nucleului complex propriu zis; anionului hidratat; unor asociaţii de tip $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$

Se poate spune, fără rezerve, că potrivit datelor existente, de până acum, pentru combinaţiile complexe benzile de absorbţie din domeniul lungimilor de undă mari, vizibil şi ultraviolet apropiat, sunt determinate de procese care au loc în învelişul electronic ***d*** incomplet al ionului metalic central.

Scanned with OKEN Scanner

În studiul spectrelor combinaţiilor complexe se va ţine deci, seama de proveniența benzilor de absorbţie:

- ***benzi câmp cristalin*** (datorate câmpului liganzilor);
- ***benzi cu transfer de sarcină*** (ultraviolet) atribuite unor procese de oxido-reducere,
- ***benzi proprii ligandului*** (benzi intra-ligand)

Dintre acestea, benzile de absorbţie de tip câmp cristalin, sunt în principiu, cele mai slabe, cu valori $\epsilon \approx 10\text{-}10^2$ l· mol^{-1}· cm^{-1} cât şi în afara acestor limite. Ele se obţin bine conturate la înregistrări spectrofotometrice pe soluţii de concentraţii 10^{-1}-10^{-2}moli/l. Celelalte tipuri de benzi, cu transfer de sarcină şi intraligand, cu valori $\epsilon \approx 10^4$ l· mol^{-1}· cm^{-1} cât şi în afara acestor limite, se înregistrează spectrofotometric pe soluţii de concentraţii $\approx 10^{-4}$ mol/l. Aceste benzi pot acoperi, în spectru, pe cele de câmp cristalin care sunt utile în anumite investigaţii structurale asupra complecşilor (fig 5.15.)

5.4.3.3.2. Tipuri de tranziţii electronice

Într-un complex de simetrie octaedrică $[ML_6]^{n+}$ apar deci următoarele tipuri de tranziţii electronice:

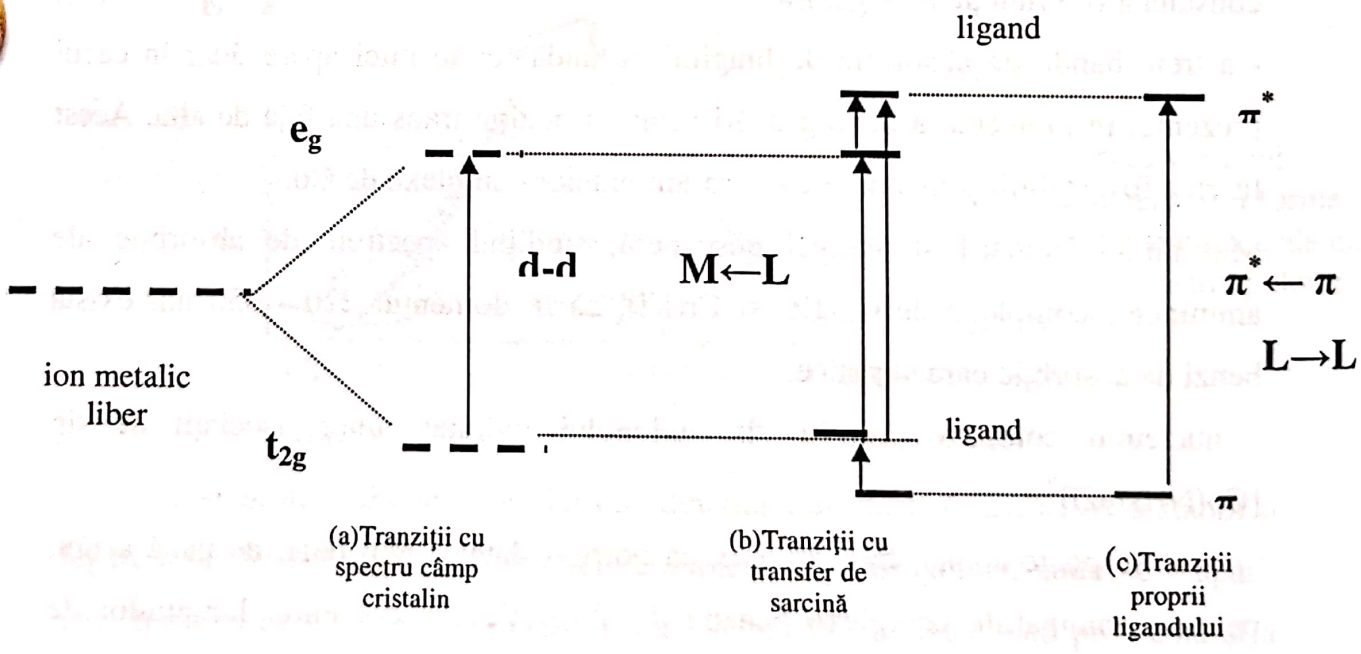


Fig. 5.15. Tranziţii electronice posibile într-un complex octaedric $[ML_6]^{n+}$

Scanned with OKEN Scanner

(a) d-d tranziţii ce dau benzi câmp cristalin

(b) M←L şi M→L tranziţii ce dau benzi cu transfer de sarcină

(c) $\pi \rightarrow \pi^*$ tranziţii ce dau benzi proprii ligandului

A. Spectre cu transfer de sarcină L→M

Dintre spectrele cu transfer de sarcină cele mai studiate sunt cele ale complecşilor hexahalogenaţi $[MX_6]^{n-}$ (M = metalul, X^- = ion halogenură). În figura 5.16. sunt reprezentate cele patru tipuri de tranziţii ce se petrec în interiorul orbitalilor lor moleculari.

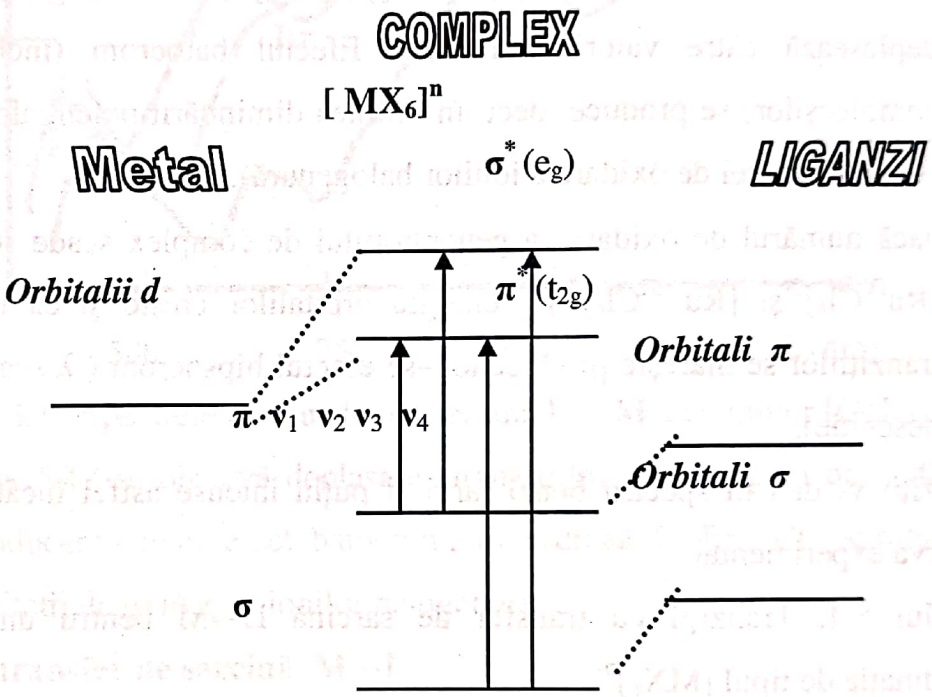


Fig 5.16. Diagrama simplificată a nivelelor energetice ale orbitalilor moleculari pentru complexul $[MX_6]^{n-}$.

Cele patru tipuri de tranziţii se pot scrie în ordinea crescătoare a energiei:

$$\nu_1 : \pi \rightarrow \pi^* (t_{2g})$$

$$\nu_2 : \pi \rightarrow \sigma^* (e_g)$$

$$\nu_3 : \sigma \rightarrow \pi^* (t_{2g})$$

$$\nu_4 : \sigma \rightarrow \sigma^* (e_g)$$

În tabelul de mai jos sunt date câteva valori ale tranziţiilor cu transfer de sarcină, propuse de Jörgensen pentru o serie de compuşi de coordinaţie de tipul $[MX_6]^{n-}$. Valoarea numărului de undă ν s-a aflat în kK(kkaiseri), dar pentru

Scanned with OKEN Scanner

uşurinţa urmăririi deplasării lungimii de undă în funcţie de poziţia ligandului halogenură în seria spectrochimică, în tabel s-au trecut valorile lui λ în nm ($\lambda[nm]=10^4/\nu\,[kK]$).

Din atribuirile făcute de Jörgensen se pot desprinde următoarele idei:

Dacă orbitalii π^* (t_{2g}) nu sunt ocupaţi, tranziţiile ν_1 şi ν_2 nu se observă, adică în compuşii de coordinaţie în care configuraţia electronică a generatorului de complecşi este d^6.

- Energia unei tranziţii , pentru un ion metalic dat, spre exemplu, Os(IV), descreşte în ordinea $[MCl_6]^{n-}$, $[MBr_6]^{n}$, $[MI_6]^{n-}$, adică lungimea de undă se deplasează către valori mai mari. Efectul batocrom (închiderea culorii complecşilor) se produce, deci, în ordinea diminuării potenţialelor de ionizare (sau a uşurinţei de oxidare a ionilor halogenură).
- Dacă numărul de oxidare a generatorului de complex scade (de exemplu la $[Ru^{IV}Cl_6]^{2-}$şi $[Ru^{III}Cl_6]^{3-}$), energia orbitalilor creşte şi ca urmare energia tranziţiilor se măreşte producându–se efectul hipsocrom (λ scade, culoarea se deschide).

Tranziţii ν_3 dau în spectru benzi largi şi puţin intense astfel încât ele nu se pot observa experimental.

Tabelul 5.4. Tranziţii cu transfer de sarcină L→M pentru unii compuşi de coordinaţie de tipul $[MX_6]^{n-}$.

Configuraţia d^n	Complex	**Tranziţii ν_1 λ(nm)**	**Tranziţii ν_2 λ(nm)**	**Tranziţii ν_4 λ(nm)**
$4d^4$	$[Ru^{IV}Cl_6]^{2-}$	588-408	277-243	-
$4d^5$	$[Ru^{III}Cl_6]^{3-}$	392-307	229	-
$5d^4$	$[Os^{IV}Cl_6]^{2-}$ $[Os^{IV}Br_6]^{2-}$ $[Os^{IV}I_6]^{2-}$	416-333 588-400 869-540	212 285-243 370-281	- - 224
$5d^6$	$[Pt^{IV}Br_6]^{2-}$ $[Pt^{IV}I_6]^{2-}$	- -	370-303 500-333	226 250-229

Scanned with OKEN Scanner

Compuşii de coordinaţie tetraedrici de tipul $[NiX_4]^{2-}$,$[CoX_4]^{2-}$ şi $[MnX_4]^{2-}$ prezintă deasemenea transferuri de sarcină care pot fi atribuite la fel compuşilor de coordinaţie $[MX_6]^{n-}$,X^- reprezentând ionul halogenură. În fig. 5.17. sunt reprezentate spectrele anionilor tetrahalogenocobaltat(II).

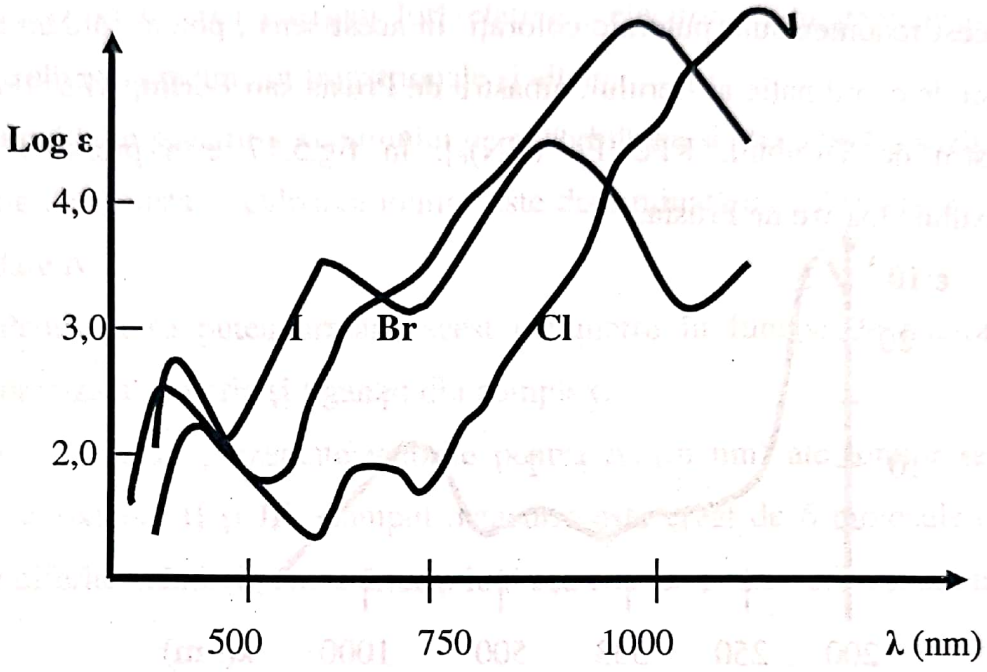


Fig. 5.17.Spectrele cu transfer de sarcină L→ M a anionilor $[CoX_4]^{2-}$

Din fig. 5.17 se observă deplasarea tranziţiilor spre lungimi de undă mai mari, deci producerea unui efect batocrom, în ordinea I^-, Br^-, Cl^-, similară cu scăderea capacităţii de oxidare a ionilor halogenură.

B. Spectre cu transfer de sarcină M→L

Dacă liganzii posedă orbitali vacanţi cu energie coborâtă şi dacă ionul generator de complecşi are orbitali ocupaţi de energie mai înaltă decâ a acestora în care se află electroni cu energia ridicată , atunci sunt posibile tranziţii M→L. Se poate spune cu alte cuvinte că transferul de sarcină trebuie să necesite o energie mai mică decâz tranziţia $\pi \rightarrow \pi^*$ din ligand. Spre exemplu se pot da compuşii de coordinaţie ce conţin ca liganzi CO, NC^-, piridină, o-fenantrolină.

În spectrul anionului (plan – pătrat), $[Ni(CN)_4]^{2-}$ se observă trei benzi de absorbţie la 313 nm, 284nm şi 265nm. Acestea sunt atribuite tranziţiilor rezultate de pe cele trei tipuri de orbitali metalici ocupaţi (d_{xy}, d_z^2, d_{xz}, d_{yz}) spre orbitalii π^* ai liganzilor NC^-.

Scanned with OKEN Scanner

C. Spectre cu transfer de sarcină M→M

Aceste spectre cu transfer de sarcină M→M sunt condiţionate de prezenţa în combinaţia complexă a unui metal în două stări de oxidare diferite (unul din ionii metalici putând avea rol de ligand , într-un oarecare mod). Compuşii unde apare acest fenomen sunt puternic coloraţi. În acest sens , putem să dăm exemplu: compuşii de coordinaţie ai fierului, albastru de Prusia sau Berlin, $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ şi albastru de Turnbull, $KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$. În fig.5.17 este prezentat spectrul complexului albastru de Prusia.

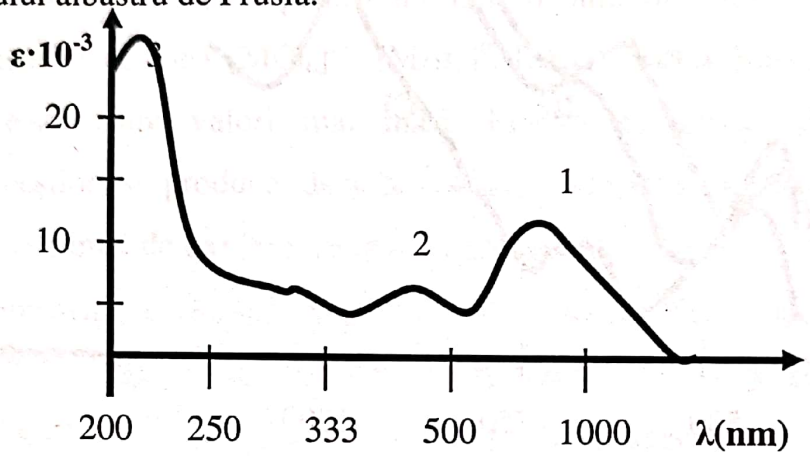


Fig. 5.18. Spectrul de absorbţie în domeniul UV-VIZ al compusului $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$

În fig. 5.19. sunt prezentate tranziţiile posibile corespunzătoare benziilor de absorbţie 1, 2, 3 ale spectrului din fig . 5.18.

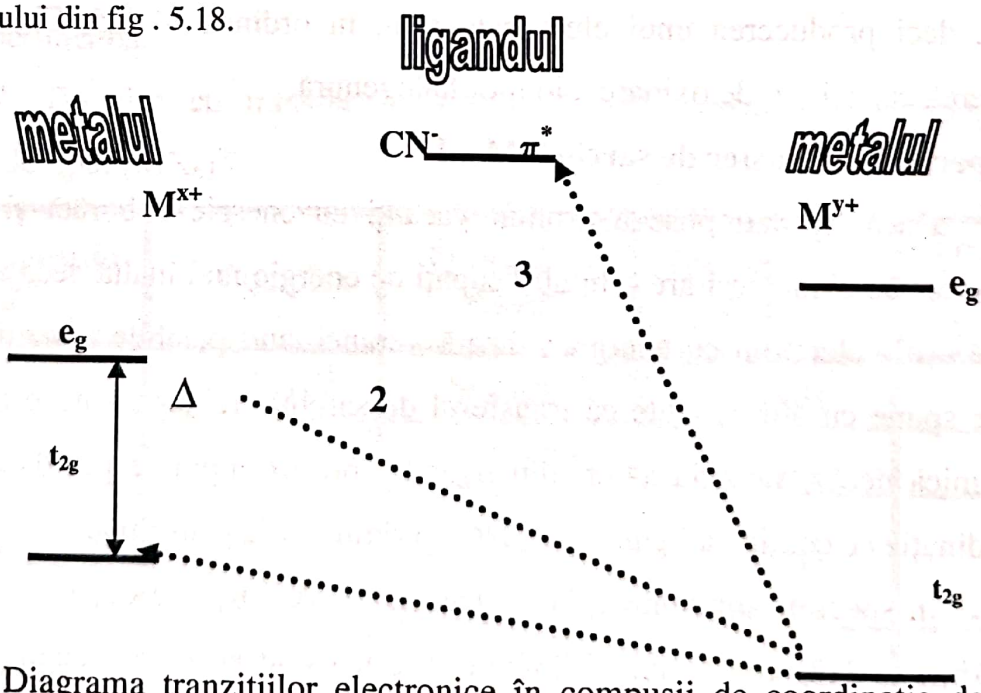


Fig. 5.19. Diagrama tranziţiilor electronice în compuşii de coordinaţie de tipul $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$

Scanned with OKEN Scanner

5.4.3.4. Culoarea ionilor complecşi dependentă de structura acestora

Deoarece scindarea orbitalilor d este dependentă de geometria liganzilor din sfera de coordinare a complecşilor, benzile de absorbţie de câmp cristalin aduc informaţii structurale privind: stereochimia ionului complex, atribuirea benzilor de absorbţie şi prevederea energiei lor relative , electronii neîmperecheaţi ai unui complex din seria metalelor tranziţionale şi altele.

Poziţia în spectru a maximului de absorbţie ce se datorează tranziţiei d-d şi în funcţie de aceasta şi culoarea ionilor este determinată de mărimea parametrului de scindare Δ.

Pentru a se putea urmării acest parametru în funcţie de natura ionului trebuie precizată simetria şi liganzii din complex.

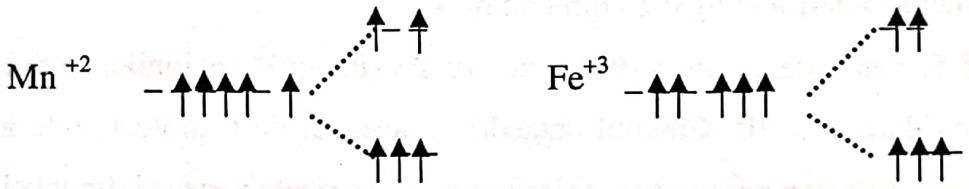
În tabelul 5.5. sunt prezentate valorile pentru Δ_0 (în nm) ale ionilor seriei d la gradele de oxidare II şi III. Câmpul octaedric este creat de 6 molecule de apă şi produce diferite scindări pentru diferiţi ioni aşa cum se poate vedea şi din tabelul de mai jos.

Tabelul 5.5. Scindarea energiei orbitalilor ionului central pentru hexaacvocomplecşii ionilor metalelor tranziţionale din prima serie la stările de oxidare II şi III, cu spin maxim (Δ_0<P)

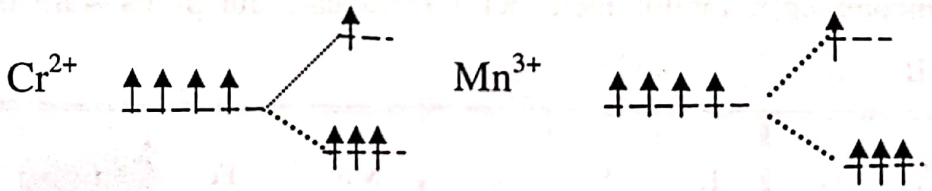
Ionii atomilor seriei 3d		**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**
Configuraţia electronică		t_{2g}^2	t_{2g}^3	$t_{2g}^3e_g^1$	$t_{2g}^3e_g^2$	$t_{2g}^4e_g^2$	$t_{2g}^5e_g^2$	$t_{2g}^6e_g^2$	$t_{2g}^6e_g^3$
Grd. de ox. +2	**λ (nm)**	-	793	719	1428	961	1075	1176	793
Configuraţia electronică		t_{2g}^1	t_{2g}^2	t_{2g}^3	$t_{2g}^3e_g^1$	$t_{2g}^3e_g^2$	$t_{2g}^4e_g^2$	$t_{2g}^5e_g^2$	$t_{2g}^6e_g^2$
Grd. de ox. +3	**λ (nm)**	500	564	574	476	729	-	-	-

Scanned with OKEN Scanner

Ionii V^{+2}, Cr^{+2}, Cu^{+2} au maximul de absorbţie în IR apropiat sau aproape de limita roşie a vizibilului, din această cauză, apar în culoarea complementară, albastru-verde. La gradul de oxidare +3, corespunzător fiecărui cation din tabel, lungimea de undă a luminii absorbite se deplasează uşor, către valori mai mici spre capătul violet al spectrului vizibil, nici un ion neavând maximul de absorbţie în IR, vor fi observate culorile complementare corespunzătoare lungimilor de undă (vezi tabelul 5.3.).Tot din tabel se mai poate observa că pentru ionii Mn^{+2} şi Fe^{+3} lumina este absorbită la lungimile de undă cele mai mari corespunzător seriei din care fac parte. Acest lucru se datorează semicompletării, $d,^5$ a orbitalilor, ceea ce realizează o simetrie superioară asupra căreia câmpul electrostatic are o influenţă mică.



Lumina este absorbită la valorile lungimile de undă cele mai mici în cazul complecşilor ionilor care au cu un electron mai puţin pe ultimul strat, d^4.



Şi asupra acestora câmpul electrostatic are influenţa cea mai mare, producând o accentuată scindare. Valori mici ale lungimilor de undă ale luminii absorbite se observă şi pentru ionii $Ti^{+3}(d^1)$; $Fe^{+2}(d^6)$; $Cu^{+2}(d^9)$. Spectre de tranziţie nu se produc pentru ionii a căror configuraţie este d^{10} şi d^0, în consecinţă, complecşii nu au culoare, iar la configuraţia d^5, după cum s-a arătat, tranziţia este greu de realizat.

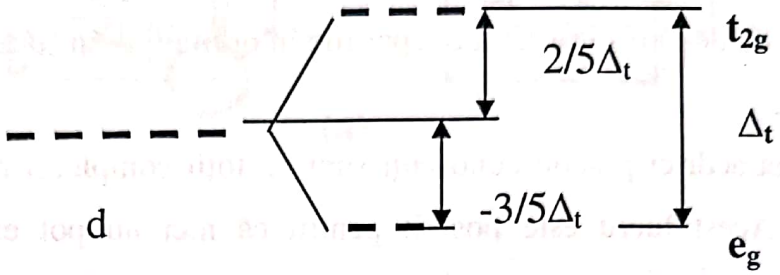
5.4.4. Simetria tetraedrică, simetria plan-pătrată, simetrie liniară

Simetrie tetraedrică

În cazul simetriei tetraedrice a unui compus de coordinaţie, scindarea orbitalilor ***d*** explicată cu ajutorul TCC este reprezentată mai jos.

Scanned with OKEN Scanner

În care $\Delta_t = -4/9\ \Delta_0$ în cazul aceluiaşi tip de liganzi, ioni sau dipoli la o distanţă identică de metal. Semnul minus apare datorită faptului că în cazurile considerate aşezarea nivelelor este inversată.



ESCC se calculează la fel ca la simetria octaedrică ţinând cont de numărul de electroni de pe fiecare nivel şi de energia corespunzătoare acestora.

Spre exemplu pentru un complex al cărui ion central are un singur electron este:

$$ESCC= 1(-3/5)\ \Delta_t + 0(2/5)\Delta_t = -3/5\Delta_t$$

Se poate face o comparaţie a distribuţiei electronilor din orbitalii d ai atomului central aflaţi în complecşii cu simetrie octaedrică şi tetraedrică. Astfel putem spune următoarele:

- numărul electronilor d, între d^1 şi d^{10} la care se pot forma două tipuri de complecşi, în funcţie de intensitatea câmpului liganzilor, se poate deduce simplu din analiza posibilităţilor de existenţă a ionului în starea fundamentală.

Dacă ne referim la simetria octaedrică, constatăm că trei orbitali sunt mai stabili ; orbitalii t_{2g}, şi pe aceştia se pot plasa 1-3 electroni fără ambiguitate. Plasarea celui de al patrulea electron este dependentă de parametru de scindare Δ, căci acesta poate duce la configuraţia $t_{2g}^3\ e_g^1$ în câmp slab, sau la $t_{2g}^4\ e_g^0$ în câmp intens.

- configuraţiile d^{10} d^9 şi d^8 nu au fiecare decât o singură posibilitate de ocupare a orbitalilor existenţi. Configuraţia d^7, însă, poate exista în două stări fundamentale în funcţie de Δ şi anume $t_{2g}^5\ e_g^2$ în câmp slab şi $t_{2g}^6\ e_g^1$ în câmp intens. Între d^4 şi d^7 toate configuraţiile pot da cele două tipuri de complecşi (cu câmp slab şi intens).

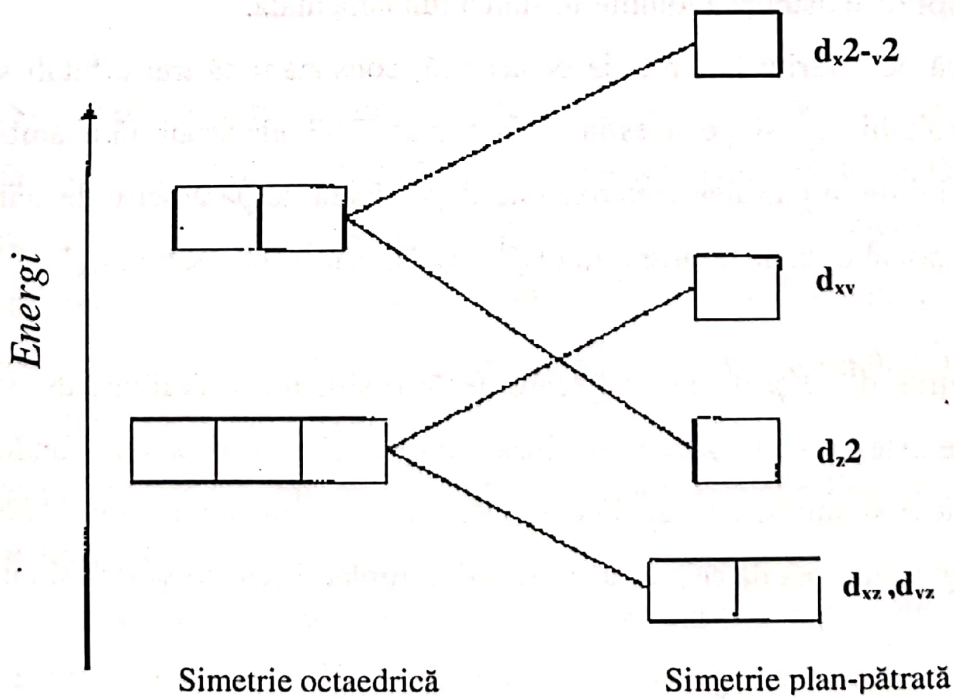
Scanned with OKEN Scanner

- la schimbarea simetriei se produce o modificare atât a energiei orbitalilor cât şi a numărului de orbitali de egală energie. Astfel la simetria tetraedrică se schimbă posibilităţile ce le au configuraţiile electronice de la d^1 la d^{10} şi anume configuraţiile d^1, d^2 ,d^7, d^8 ,d^9, şi d^{10} sunt independente de câmp, iar configuraţiile d^5 şi d^6 dispun de două posibilităţi de repartiţie în orbitalii d, în starea fundamentală a complexului.

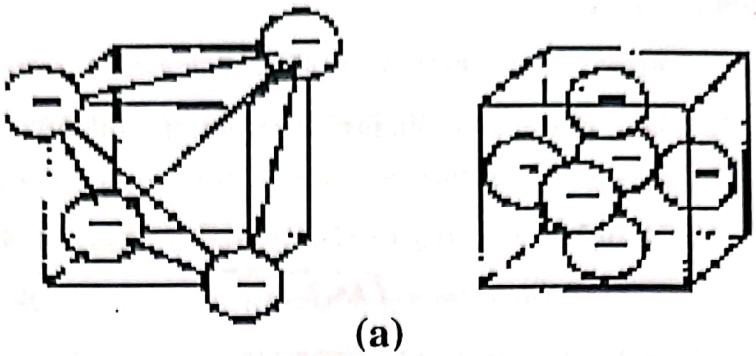
- complecşii tetraedrici practic cunoscuţi sunt cu toţii complecşi normali, cu spin liber maxim. Acest lucru este posibil pentru că nici nu pot exista complecşi anormali, cu spin cuplat, deoarece Δ_t (parametru de scindare în câmp tetraedric) este mic, pe jumătate cât Δ_0. Astfel că nici liganzii cu intensitatea de câmp cea mai mare nu pot provoca o scindare care să întreacă energia P, cerută pentru cuplarea spinului electronilor.

Simetria înaltă a octaedrului şi tetraedrului sub care TCC tratează complecşii de felul celor discutaţi până acum, nu se întâlneşte decât foarte rar în realitate. Cel mai adesea complecşii suferă distorsionări de la aceste forme, în urma cărora formele reale ale complecşilor ajung la o simetrie mai joasă.

Reprezentarea grafică a distorsiunii din simetrie octaedrică în plan-pătrată se poate vedea în figura de mai jos:



Scanned with OKEN Scanner



(a)

Fig.5.20 (a) Aranjamentele tetraedrică şi octaedrică a liganzilor înscrişi în cuburi.

În figura 5.20.(a) se pot observa aranjamentele tetraedrică şi octaedrică a liganzilor înscrişi în cuburi.

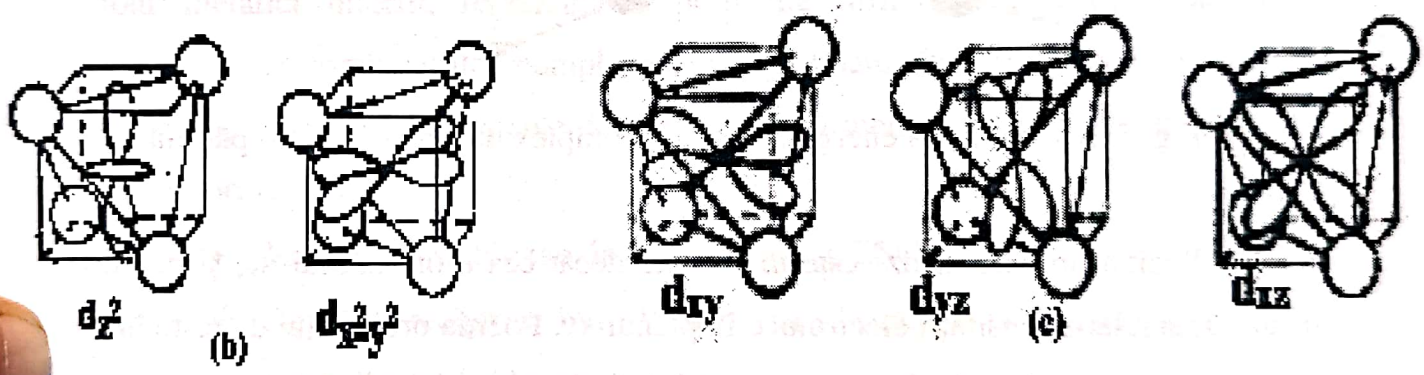


Fig.5.20. (b) şi (c) Orientările relative ale orbitalilor 3d faţă de liganzii dispuşi în simetrie tetraedrica

În figura 5.20 (b) şi (c) mai sunt reprezentate orientările relative ale orbitalilor 3d faţă de liganzii dispuşi în simetriile menţionate mai sus.

Teoria câmpului cristalin este aplicată deasemenea complecşilor cu simetrie plan - pătrată şi liniară.

Scanned with OKEN Scanner

Simetria plan pătrată

În figura 5.21 este reprezentată prin TCC diagrama energetică a unui complex de simetrie plan- pătrată cu liganzi orientaţi în planul xy de-a lungul axelor x şi y.

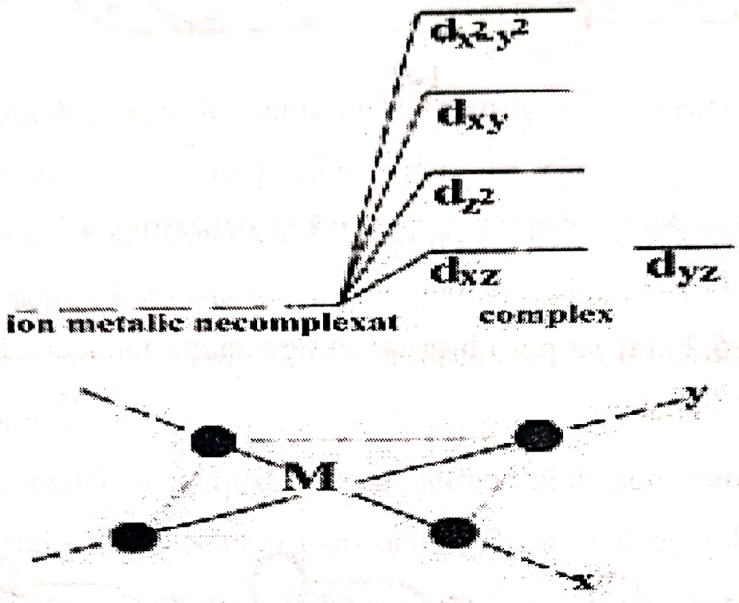


Fig. 5.21. Diagrama energetică a unui complex de simetrie plan- pătrată

Poziţia orbitalului dz^2 este mai înaltă decât cea a orbitalului d_{xy} şi d_{yz} din cauza acumulării densităţii electronice în planul xy. Poziţia orbitalului dz^2 este într-un fel incertă şi variază în funcţie de complecşii plan pătratici diferiţi.

Simetria liniară

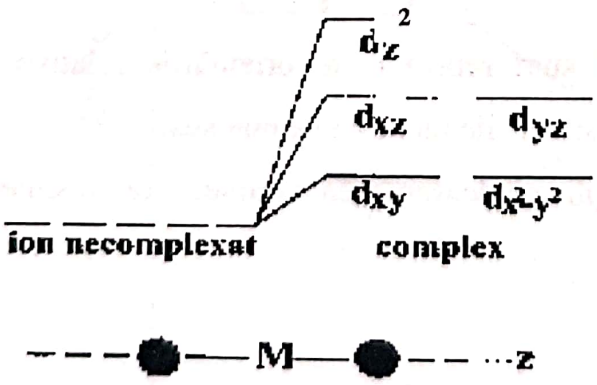


Fig. 5.22.

Simetria liniară se întâlneşte mai rar; spre exemplu la unii complecşi ai Ag(I). În figura 5.22. este reprezentată prin TCC diagrama energetică a unui complex de simetrie liniară.

Scanned with OKEN Scanner

Exerciţii:

1. Calculaţi ESCC pt. fiecare compus de coordinaţie octaedric:

$Na[Fe(H_2O)_6]$; $K_5[Mn(CN)_6]$, $K_5[Re(CN)_6]$; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$

2. Calculaţi ESCC pt. fiecare compus de coordinaţie tetraedric:

$Na[FeF_4]$; $Na_2[FeCl_4]$; $[Ni(H_2O)_4]Br_2$; $Na[Mn(CN)_4]$; $[Cr(NH_3)_4]Cl_3$

3. Calculaţi ESCC pt. fiecare ion complex tetraedric:

$[Ni(CN)_4]^{-2}$; $[ZnCl_4]^{-2}$; $[Hg(CN)_4)]^{-2}$; $[Cr(NH_3)_4]Cl_3$

4. Calculaţi ESCC pt. fiecare compus de coordinaţie tetraedric:

$Na_2[NiCl_4]$; $K[FeCl_4]$; $Na[Co(CN)_4)]$; $[Mn(NH_3)_4]Br_2$

5.4.5. Echilbrul plan pătrat↔ tetraedric

Stabilizarea preferenţială a configuraţiilor plane sau tetraedrice ale unui ion metalic dat cu diferiţi liganzi sau într-o serie de combinaţii ale aceluiaşi ligand cu ioni metalici diferiţi, reprezintă o problemă dificil de rezolvat complet în stereochimia combinaţiilor complexe tetracoordinate. Preferinţa unui ion metalic tranziţional pentru una din cele două configuraţii menţionate depinde de următorii factori principali:

- Energia de stabilizare în câmp cristalin, ESCC
- Repulsia reciprocă între liganzi, care la rândul ei depinde de volumul liganzilor şi de electronegativitatea lor.

În tabelul 5.6. sunt date valorile ESCC, pentru diverse configuraţii d^1-d^7, în câmp slab şi puternic.

Din datele prezentate în tabel se poate vedea că pentru fiecare configuraţie d^n, ESCC într-un câmp de simetrie plan pătrată este mai mare decât în câmpul de simetrie tetraedrică. Altfel spus, dacă ESCC ar fi singurul factor determinant al configuraţiei, atunci toate combinaţiile complexe tetracoordinate, excepţie făcând configuraţiile d^0, d^5 (spin liber) şi d^{10} (cu ESCC=0), ar trebui să aibe o configuraţie plan – pătrată.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul nr.5.6. Valorile ESCC, pentru diverse configuraţii d^1-d^7.

Energiile de stabilizare în câmp cristalin Pentru configuraţiile tetraedrică şi plan pătrată (în unităţi Δ)				
Config. electronică	Câmp slab		Câmp puternic	
	Tetraedric	Plan-pătrat	Tetraedric	Plan-pătrat
d^0	0	0	0	0
d^1	0,27	0,51	0,27	0,51
d^2	0,53	1,03	0,53	1,03
d^3	0,36	1,46	0,80	1,46
d^4	0,18	1,23	1,07	1,97
d^5	0	0	0,89	2,48
d^6	0,27	0,51	0,71	2,91
d^7	0,53	1,03	0,53	2,68

Cu toate acestea s-a observat că repulsia sterică între liganzi este mai mică pentru configuraţia tetraedrică decât pentru cea plan pătrată, ceea ce ne indică faptul că în cazul unor combinaţii complexe cu liganzi voluminoşi sau electronegativi, această repulsie destabilizează mai mult configuraţia plan pătrată decât cea tetraedrică.

În concluzie, structura unei combinaţii complexe tetracoordinate va fi rezultatul contribuţiei celor doi factori principali menţionaţi, iar în anumite cazuri, fiecare poate devenii factorul determinant al configuraţiei.

Pentru combinaţiile complexe în care ionul metalic central are configuraţia d^0, d^5 (spin liber) şi d^{10} (cu ESCC=0), liganzii vor adopta o configuraţie tetraedrică, care conduce la micşorarea repulsiei lor reciproce.

Dacă ESCC este foarte mică , pentru celelalte configuraţii ale ionului central, repulsia între liganzi poate fi factorul determinant al structurii adoptate.

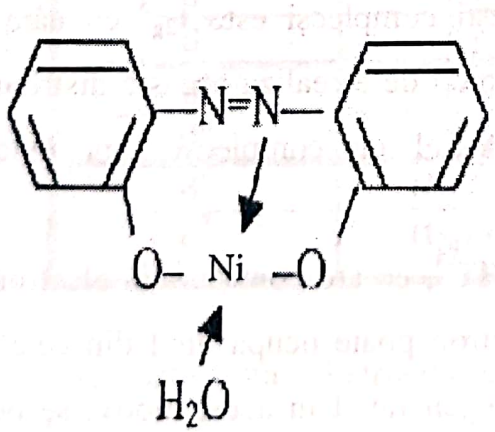
Pe baza ESCC, combinaţiile complexe în care ionul central are configuraţia d^8, ar trebui să adopte întotdeauna o aranjare spaţială plan – pătrată. Combinaţiile elementelor d^8 mai grele, de exemplu, ale paladiului şi platinei bivalente , prezintă

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

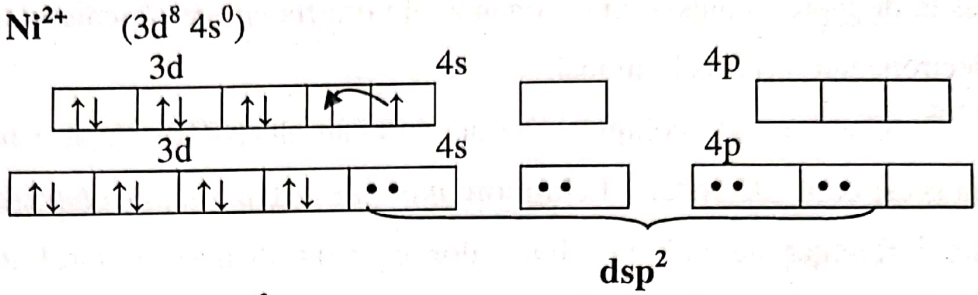
într - adevăr o configuraţie plan pătrate. Astfel, de exemplu, $[NiCl_4]^{2-}$ are o structură tetraedrică în timp ce $[PtCl_4]^{2-}$ este plan pătrată. Explicaţia constă în faptul că pentru elementele din a II-a şi a –III-a serie tranziţională, pentru care Δ este destul de mare, repulsia dintre liganzi, are o influenţă mică, chiar dacă aceştia sunt electronegativi sau voluminoşi.

Combinaţiile complexe tetracoordinate ale Ni(II) ocupă o poziţie specială din acest punct de vedere. Echilibrul ***plan pătrat*** (spin jos) ↔ ***tetraedric***(spin înalt) este influenţat de volumul liganzilor ce sunt dispuşi în jurul ionului central, împreună cu volumul substituienţilor acestora. Alături de aceşti factori mai contribuie şi condiţiile termodinamice şi forma sub care se găseşte compusul coordinativ (în soluţie sau solid). Măsurătorile magnetice ne dau informaţii sigure cu privire la existenţa uneia sau alteia din simetrii. Astfel, în cazul unui complex de forma $[NiL_4]^{2+}$, în care L este un ligand ce se găseşte în partea stângă a seriei spectrochimice (I^-, Br^-, Cl^-), acesta vaavea o configuraţi spaţială tetraedrică, cu spin înalt, momentul magnetic fiind dat de prezenţa a doi electroni impari în orbitalii 3d ai Ni^{2+}. Dacă, însă, L este un ligand care se coordinează la atomul central printr-un atom de N, care creează un câmp puternic, aşa cum este cazul coloranţilor azoici ce formează complecşi interni, atunci ne-am aştepta ca structura spaţială a compusului coordinativ format să fie plan pătrată. Însă, momentul magnetic ne indică tot doi electroni impari, la fel ca în cazul precedent.



Deoarece se formează două cicluri şi tensiunea este destul de mare pentru a obţine o aranjare plan pătrată, cu acest ligand tridentat voluminos, se produce o rearanjare spaţială (tetraedrică) a atomilor ligandului în jurul nichelul. Astfel se detensionează aranjamentul (plan - pătrat) care ar trebui să se formeze din cauza azotului din gruparea azo, ce participă la complexare.

L este ligandul tridentat, colorantul azoic, simbolizat mai sus. Azotul, ar trebui să producă împerecherea electronilor din orbitalii 3d ai Ni(II) ca în figura de mai jos:



Tipul de hibridizare **dsp²** al atomului central din ionul complex ar trebui să corespundă unei aranjări spaţiale ***plan pătrate.*** Dar, datorită împiedicărilor sterice aranjamentul este tetraedric, corespunzător hibridizării sp^3.

5.4.6. Efectul Jahn-Teller

Jahn şi Teller au ajuns la concluzia că o configuraţie total simetrică este instabilă pentru o stare electronică orbital degenerată a unei molecule poliatomice (excepţie fac moleculele liniare). Se poate spune că starea fundamentală nu trebuie să fie degenerată sau să aibă o degenerare minimă. Teorema Jahn –Teller se referă atât la starea fundamentală cât şi la starea electronică excitată. Se poate explica faptul că o moleculă cu simetrie mare nu este stabilă.

Dacă ne referim la complecşii de Cr^{+3} octaedrici., la care ionul central are configuraţia $3d^3$, starea fundamentală în aceşti complecşi este t_{2g}^3 cu câte un electron în fiecare orbită. Existând un singur mod de a realiza această distribuţie, starea fundamentală nu este degenerată. Astfel de complecşi sunt evident octaedrici.

Luăm cazul complexului octaedric al Ti^{+3}, ce are configuraţia electronică $3d^1$ şi starea fundamentală t_{2g}^1. Singurul electron poate ocupa unul din cele trei orbitale t_{2g} şi în consecinţă este de trei ori degenerat. Din acest motiv, se poate spune că, de exemplu $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ nu va putea exista ca un complex *pur octaedric,* liganzii având tendinţa de a ocupa o simetrie mai scăzută, ei se vor deplasa de la poziţiile vârfului octaedrului astfel ca starea fundamentală să corespundă unui

Scanned with OKEN Scanner

subnivel degenerat. Acest lucru este reflectat în scindarea stării fundamentale şi obţinerea altor subnivele, separate între ele cu câteva sute de cm^{-1}. Se creează o repulsie între liganzii vecini cu lobul sarcinii orbitalului t_{2g}, ocupat de unicul electron şi sarcina electronului, având tendinţa de a se depărta puţin, în timp ce liganzii vecini cu lobii orbitalelor neocupate nu vor suferii o astfel de repulsie şi se vor putea apropia de ionul central. Astfel se naşte *o distorsiune* şi complexul adoptă o simetrie *tetragonală sau trigonală.*

Modul în care se va realiza starea fundamentală nedegenerată, adică ce simetrie va avea complexul respectiv, este prevăzut în teoria câmpului cristalin. Într-un complex octaedric, dacă starea fundamentală este de trei ori degenerată , trecerea la o simetrie tetragonală va scinda această stare într-un dublet şi într-un singlet. Acest lucru este posibil datorită variaţiei poziţiei liganzilor în *trans* ai octaedrului.

A rezultat, astfel, nivelul de energie minimă nedegenerat Efectul Jahn – Teller are ca urmare creşterea numărului de subnivele şi a numărului posibil de benzi.

Probabilitatea producerii efectului Jahn-Teller este aşteptat la complecşii octaedrici ai căror configuraţie este $\mathbf{d^1, d^2, d^4, d^5, d^6}$ şi $\mathbf{d^7}$(vezi tabelul 5.7)

Tabelul nr.5.7. Efectul Jahn – Teller pentru complecşii octaedrici

Configuraţie	termen fundamental	Exemple de ioni	spin
$\mathbf{d^1}$	$(t_{2g})^1$	Ti^{+3}	
$\mathbf{d^2}$	$(t_{2g})^2$	Ti^{+2}, V^{+3}	
$\mathbf{d^4}$	$(t_{2g})^4$	Cr^{+2}, Mn^{+3}	**minim**
$\mathbf{d^5}$	$(t_{2g})^5$	Mn^{+2}, Fe^{+3}	
$\mathbf{d^6}$	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	Fe^{+2}, Co^{+3}	**maxim**
$\mathbf{d^7}$	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	Co^{+2}, Ni^{+3}	

Se poate arăta că structurile octaedrice alungite pentru complecşii $\mathbf{t_{2g}^2}$, $\mathbf{t_{2g}^5}$ şi $\mathbf{t_{2g}^5\ e_g^2}$ sunt favorabil energetic decât cele comprimate. Nu întotdeauna distorsiunile tetragonale sau rombice ale complecşilor metalelor tranziţionale cu simetrie octaedrică sunt atribuite efectului Jahn – Teller. Motivele pot fi de altă

Scanned with OKEN Scanner

natură: repulsie între liganzii vecini, efecte de împachetare din reţeaua cristalină, etc.

5.4.7. Interpretarea proprietăţilor magnetice ale compuşilor coordinativi ai metalelor tranziţionale cu ajutorul TCC sau TLV

Interpretarea momentului magnetic se poate face prin oricare din teoriiloe TLV, TCC sau TOM.

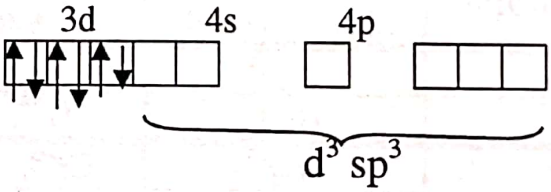
În continuare, redăm câteva exemple de compuşi coordinativi ale căror proprietăţi magnetice sunt interpretate cu ajutorul TCC sau TLV.

În TLV se utilizează conceptele de hibridizare a OA pentru formarea orbitalilor hibrizi. Pornind de la configuraţia ionului liber se construieşte diagrama orbitalilor hibrizi a compusului coordinativ ţinând cont de tăria liganzilor.

Exemplu:

Ionul liber Fe^{2+} $[Ar]3d^6 4s^2$ 3d 4s 4p

Compus coordinativ $Na_4[Fe(CN)_6]$

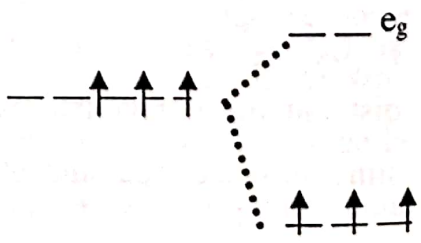


Complecşii cu Cr^{+3} hexacoordinat

Ce proprietăţi magnetice prezintă următorii complecşi: $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$ şi $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$?

Folosind TCC se pot arăta următoarele:

Structura electronică exterioară a Cr^{+3} este d^3



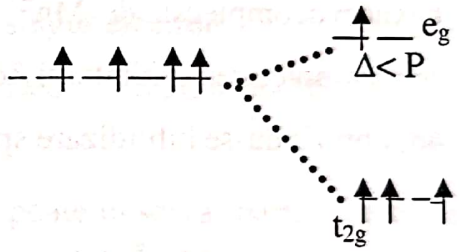
Scanned with OKEN Scanner

H_2O este ligand slab iar NH_3 este ligand puternic. Indiferent de valorile parametrului de scindare Δ_0 sau a parametrului de cuplare P, pentru complecşii $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$ şi $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$ cei trei electroni de pe orbitalul d al atomului central se vor plasa pe nivelul t_{2g} cu energia mai mică decât orbitalul iniţial, nedegenerat, aducând astfel stabilitate complecşilor hexacoordinaţi. Deci indiferent de natura ligandului ESCC = $3(-2/5)\Delta_0$. Cele două combinaţii complexe prezintă un paramagnetism reprezentat prin 3 electroni impari.

Complecşii cu Mn^{+3} hexacoordinat

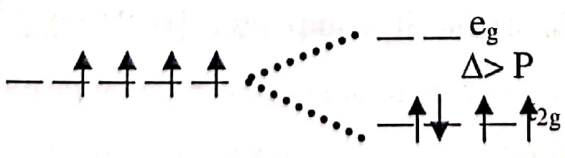
Ce proprietăţi magnetice prezintă următorii complecşi: $[Mn(H_2O)_6]^{+3}$ şi $[Mn(CN)_6]^{-3}$ şi care este cel mai stabil?

Folosind TCC se pot arăta următoarele:
Structura electronică exterioară a Mn^{+3} este d



H_2O este ligand slab iar CN este ligand puternic. Deoarece parametrul de scindare Δ_0 are o valoare mai mică decât parametrului de cuplare P, pentru complexul $[Mn(H_2O)_6]^{+3}$, al patrulea electron se va amplasa pe nivelul e_g. Hexaacvocomplexul de Mn(III) prezintă un paramagnetism cu spin înalt reprezentat prin patru electroni. Deci, ESCC = $3(-2/5)\Delta_0 + 3/5\ \Delta_0 = -3/5\ \Delta_0$.

În cazul celui de al doilea complex $[Mn(CN)_6]^{-3}$, distribuţia electronilorpe cele două nivele energetice e_g şi t_{2g} este următoarea:



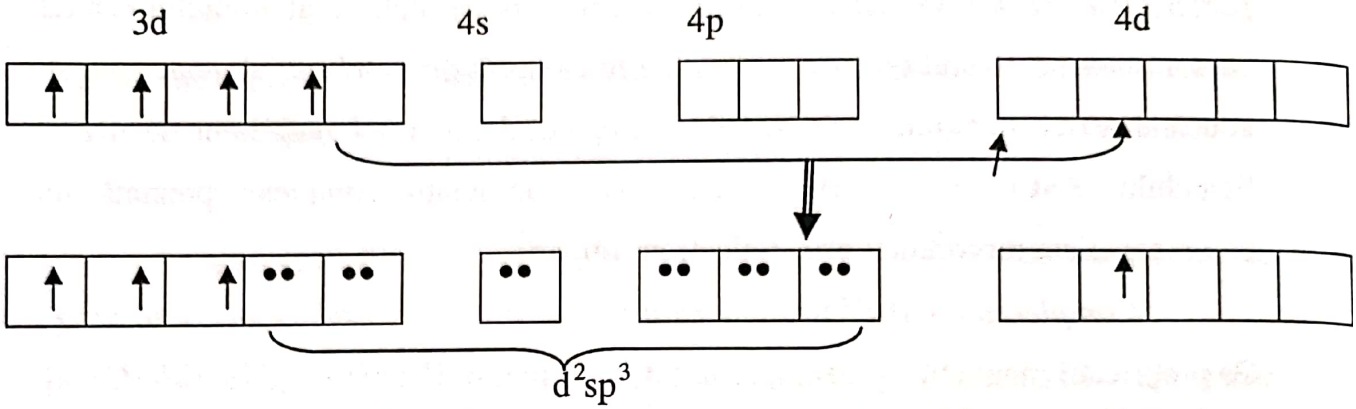
Hexacianocomplexul de Mn(III) prezintă un paramagnetism cu spin jos reprezentat prin doi electroni.
Deci, ESCC = $4(-2/5)\Delta_0 + P$

Prin comparaţia celor două ESCC, se poate observa foarte bine că al doilea complex este cel mai stabil, toţi electronii fiind situaţi pe nivelul cu energia cea mai joasă.

Scanned with OKEN Scanner

Acest lucru se poate explica şi prin TLV.

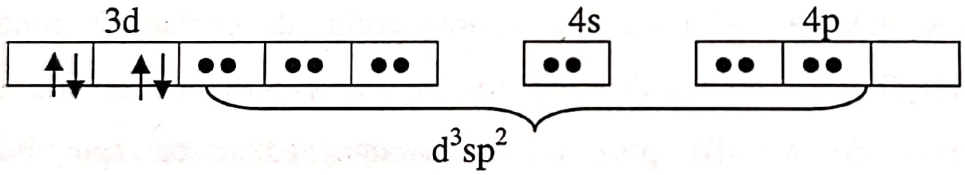
Mn^{+3} din $[Mn(H_2O)_6]^{+3}$



Electronul transferat în 4d poate fi uşor cedat şi astfel se explică de ce hexaacvocomplecşii de Mn^{+3} există mai greu în soluţie. Sau, pentru a se obţine semicompletarea orbitalului 3d, care este mai stabilă, se mai acceptă un electron în 4d, obţinându-se hibridizare sp^3d^2 cu Mn^{+2}.

$$Mn^{+3} - 1e^- \longrightarrow Mn^{+4} \qquad Mn^{+3} + 1e^- \longrightarrow Mn^{+2}$$

Mn^{+3} din $[Mn(CN)_6]^{-3}$



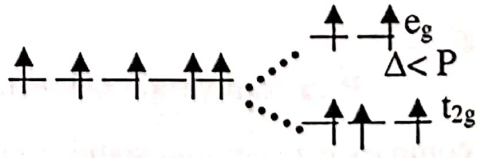
Acest complex are trei orbitali d interiori(3d) care aduc stabilitate mai mare faţă de complexul precedent unde aveam d^2sp^3.

Complecşii cu Fe^{+3} hexacoordinat

Ce proprietăţi magnetice prezintă următorii complecşi: $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ şi $[Fe(CN)_6]^{-3}$ şi care este cel mai stabil?

Folosind TCC se pot arăta următoarele:

Structura electronică exterioară a Fe^{+3} d^5

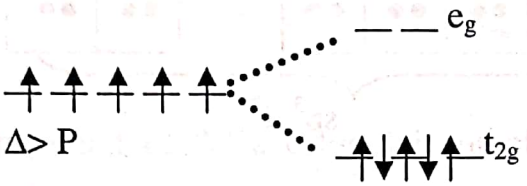


Scanned with OKEN Scanner

Amplasarea electronilor, după degenerarea orbitalului d, în complexul $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ este reprezentată mai sus. Hexaacvocomplexul de Fe(III) prezintă un paramagnetism cu spin înalt reprezentat prin cinci electroni.

Deci, ESCC = $3(-2/5)\Delta_0 + 2(3/5)\ \Delta_0 = 0$.

În cazul celui de al doilea complex $[Fe(CN)_6]^{-3}$, distribuţia electronilor pe cele două nivele energetice e_g şi t_{2g} este următoarea:



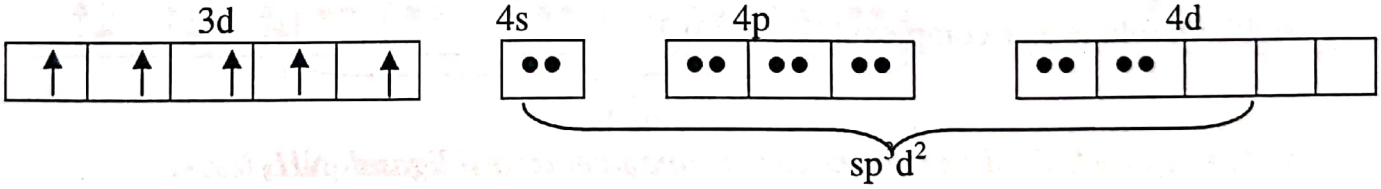
Hexacianocomplexul de Fe(III) prezintă un paramagnetism cu spin jos reprezentat printr-un singur electron.

Deci : ESCC = $5(-2/5)\Delta_0 + 2P$

Comparând ESCC a celor doi complecşi, se poate observa foarte bine că al doilea complex este cel mai stabil, toţi electronii fiind situaţi pe nivelul cu energia cea mai joasă.

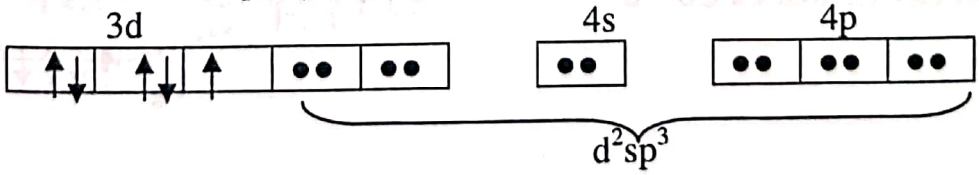
Acest lucru se poate explica şi prin TLV.

Fe^{+3} *din* $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$



Semicompletarea cu electroni în orbitalul 3d, ne indică faptul că acest complex este stabil însă participarea la hibridizare (sp^3d^2) a doi orbitali 4d contribuie la o stabilitate mai redusă faţă de cazul în care ar fi participat la hibridizare doi orbitali 3d.

Fe^{+3} *din* $[Fe(CN)_6]^{+3}$



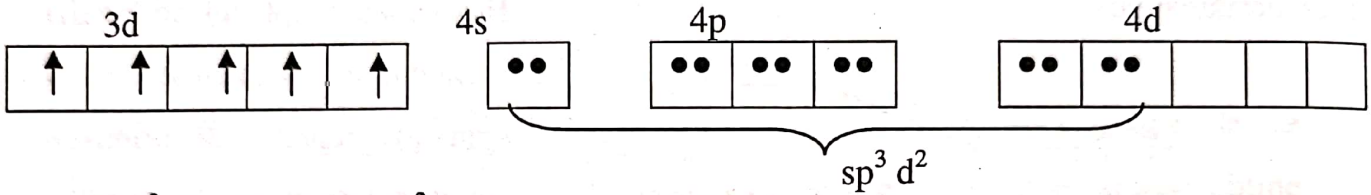
Scanned with OKEN Scanner

Acest complex are orbitalul 3d interior şi aduce stabilitate mai mare faţă de complexul precedent cu hibridizarea sp^3d^2, ceea ce corespunde şi cu demonstraţia precedentă prin TCC.

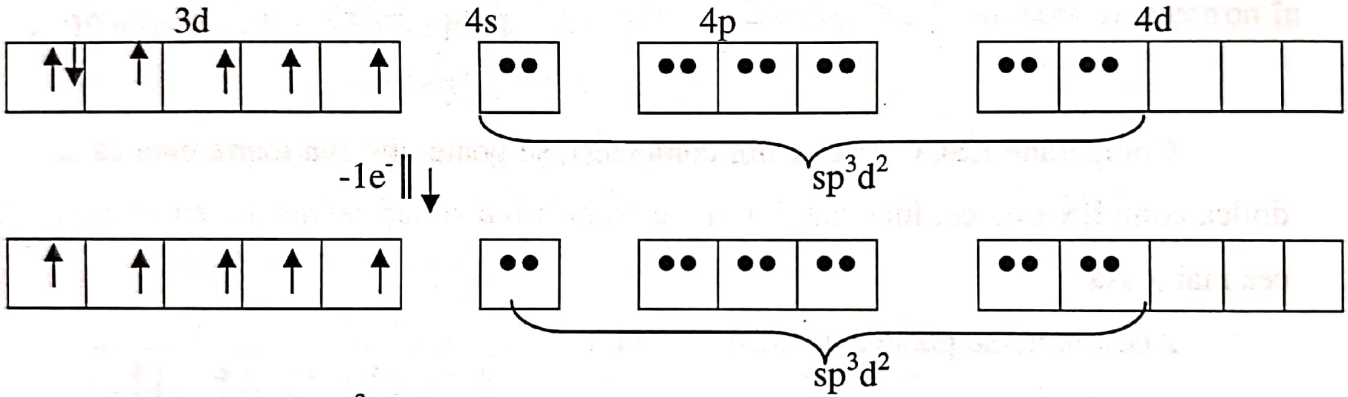
Complecşi cu Fe^{+3} şi cu Fe^{+2} hexacoordinaţi cu acelaşi ligand H_2O

Să se demonstreze care dintre următorii complecşi este mai stabil în soluţie apoasă: $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ şi $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$, folosind TLV.

Fe^{+3} din $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$



Fe^{+2} din $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$



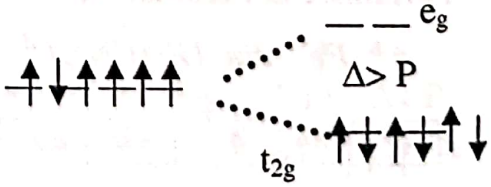
Cationul Fe^{+2} tinde să cedeze $1e^-$, pentru a-şi dobândi o stabilitate mai mare prin semicompletare a substratului 3d Astfel devine din $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$. Deci cel mai stabil, în soluţie este complexul $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$.

Complecşi cu Co^{+3} şi cu Co^{+2} hexacoordinaţi cu acelaşi ligand NH_3

Să se demonstreze care dintre următorii complecşi este mai stabil în soluţie apoasă: $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ şi $[Co(NH_3)_6]^{+2}$, folosind TLV şi TCC

Folosind TCC se pot arăta următoarele:

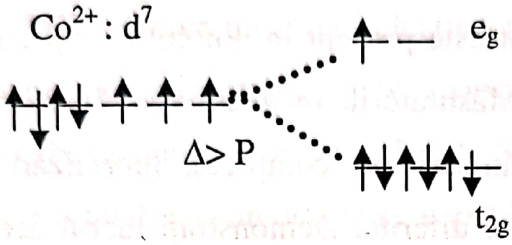
Structura electronică exterioară a Co^{+3} d^6



Scanned with OKEN Scanner

Amplasarea electronilor, după degenerarea orbitalului d, în complexul $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ este reprezentată mai sus. Hexaamminocomplexul de Co(III) este diamagnetic. Deci, ESCC = $6(-2/5)\Delta_0 + 3P$.

În cazul celui de al doilea complex $[Co(NH_3)_6]^{+2}$, distribuţia electronilor pe cele două nivele energetice e_g şi t_{2g} este următoarea:



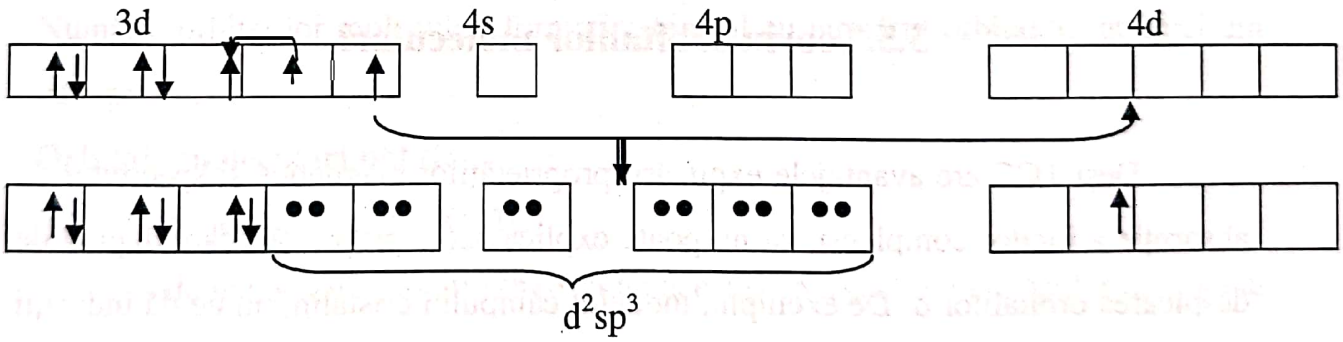
Hexaammino complexul de Co(II) prezintă un paramagnetism reprezentat printr-un singur electron.

Deci, ESCC = $6(-2/5)\Delta_0 + 3/5\Delta_0 + P$

Comparând ESCC a celor doi complecşi, se poate observa, foarte bine, că primul complex este cel mai stabil, toţi electronii fiind situaţi pe nivelul cu energia cea mai joasă.

Stabilitatea acestor complecşi poate fi explicată şi prin TLV.

Co^{+3} din $[Co(NH_3)_6]^{+3}$



Acest complex are orbitalul 3d interior şi aduce stabilitate mai mare faţă de complexul precedent cu hibridizarea sp^3d^2, ceea ce corespunde şi cu demonstraţia precedentă prin TCC. În cazul celui de al doilea complex electronul din 4d tinde să plece pentru a stabiliza complexul iar $Co^{+2} \rightarrow Co^{+3}$. În concluzie primul complex este mai stabil în soluţie apoasă.

Scanned with OKEN Scanner

Exerciţii:

1. Ţinând cont de tăria câmpului electronic al liganzilor Cl^- şi CN^- justificaţi tipul de hibridizare al atomului central Ni(II) în complecşii $[NiCl_4]^{2-}$ şi $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

2.Nichelul divalent tetracoordinat este prezent în doi complecşi cu liganzi diferiţi (X şi Y) de forma NiX_4 şi NiY_4. Măsurătorile magnetice au dus la concluzia că acesta (Ni^{2+}) prezintă în fiecare din cei doi complecşi hibridizări diferite corespunzătoare la două structuri spaţiale diferite. Demonstraţi lucrul acesta prin indicarea hibridizării şi a structurii pentru fiecare din cei doi complecşi.

3. Justificaţi ce tip de hibridizare se poate prevedea pentru atomul central Ni(II) din complexul NiX_6.

5.5.Teoria orbitalilor moleculari

Deşi TCC are avantajele explicării proprietăţilor magnetice şi spectrelor de absorbţie a ionilor complecşi, ea nu poate explica acele proprietăţi care depind de despicarea orbitalilor d. De exemplu, modelul câmpului cristalin, nu ne dă indicaţii precise cu privire la natura legăturii metal-metal.

Teoria orbitalilor moleculari (TOM) ne dă o viziune mai reală a ionului complex, în special asupra legăturii metal – ligand. Conform acestei metode orbitalii moleculari, se formează în urma interpătrunderii orbitalilor atomici ai atomului central cu ai liganzilor. Aceşti orbitali atomici (OA) trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

- să aibă energii asemănătoare,
- sa se interpătrundă,

Scanned with OKEN Scanner

- să aibă aceeaşi simetrie.

În funcţie de natura orbitalilor şi de modul de interpătrundere a lor se pot forma două tipuri de orbitali moleculari (OM): σ şi π.

Pentru a ilustra modul în care această metodă explică legătura în combinaţia complexă, vom lua cazul unui complex de forma generală $[ML_6]^{+n}$, în care: atomul central, $\mathbf{M^{+n}}$, conţine un singur electron pe ultimul strat şi face parte din seria 3d, iar ligandul, **L**, interacţionează cu o singură pereche de electroni. În cazul acestui complex, hexacoordinat, există 15 OA: 6 de la liganzi şi 9 de la atomul central (5 orbitali, 3 orbitali p şi un orbital s), capabili să formeze orbitali moleculari.

- Orbitalii atomului central capabili de a interacţiona cu orbitalii liganzilor sunt: $\mathbf{3d_z^2}$, $\mathbf{3d_x^2}$- $_y^2$, $3d_{xy}$, $\mathbf{3d_{xz}}$, $\mathbf{3d_{yz}}$, **4s, 4p**(p_x, p_y, p_z). Orbitalii $\mathbf{3d_z^2}$, $\mathbf{3d_x^2}$- $_y^2$, **4s, 4p** pot forma legături **σ**, deoarece interacţionează de-a lungul axelor şi a direcţiilor de legătură metal-ligand. Orbitalii $\mathbf{3d_{xy}}$, $\mathbf{3d_{xz}}$, $\mathbf{3d_{yz}}$ pot participa la formarea OM π.
- Dintre OA ai liganzilor care pot participa la realizarea legăturilor **σ** sunt orbitalii **s** şi **p** sau hibrizii acestora.

Numărul orbitalilor moleculari formaţi este egal cu numărul orbitalilor atomici din care provin.

Orbitalii moleculari pot fi:

- de legătură (notaţi **OML**)
- de nelegătură (notaţi **OMN** şi au aceeaşi energie cu a orbitalilor atomici ai metalului)
- de antilegătură (notaţi **OMA**)

Ordinea energetică a OMA şi OML nu este cunoscută cu precizie. Dacă orbitalii liganzilor sunt mai stabili decât orbitalii atomului, OML vor avea caracter apropiat de al orbitalilor ligandului iar OMA vor avea caracter apropiat de al orbitalilor atomului central. Legătura ce se realizează în aceste condiţii este parţial ionică.

OM noi formaţi σd, σp, σs, au energie mai mică decât **OA** ai ligandului şi metalului care s-au interpătruns pentru ai genera. Electronii din aceşti

Scanned with OKEN Scanner

orbitali moleculari (**OML**) aduc stabilitate complexului format. Deoarece orbitalii **$3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$** (din setul **t_{2g}**) nu interacţionează cu ionul metalic (fiind situaţi în planele perpendiculare pe axele rectangulare) ei rămân neschimbaţi, având în final, aceeaşi energie cu cea pe care o aveau iniţial, în ionul liber (necomplexat). Astfel, ei neaducându-şi contribuţia la stabilitatea complexului se numesc orbitali de nelegătură (**OMN**). Orbitalii **eg^*** sunt orbitali de antilegătură (**OMA**), cu energia mult mai mare decât a orbitalilor atomici care s-au amestecat pentru a-i forma. Electronii din aceşti orbitali destabilizează ionul complex cu tendinţa de a-l desface în : ion metalic şi liganzi.

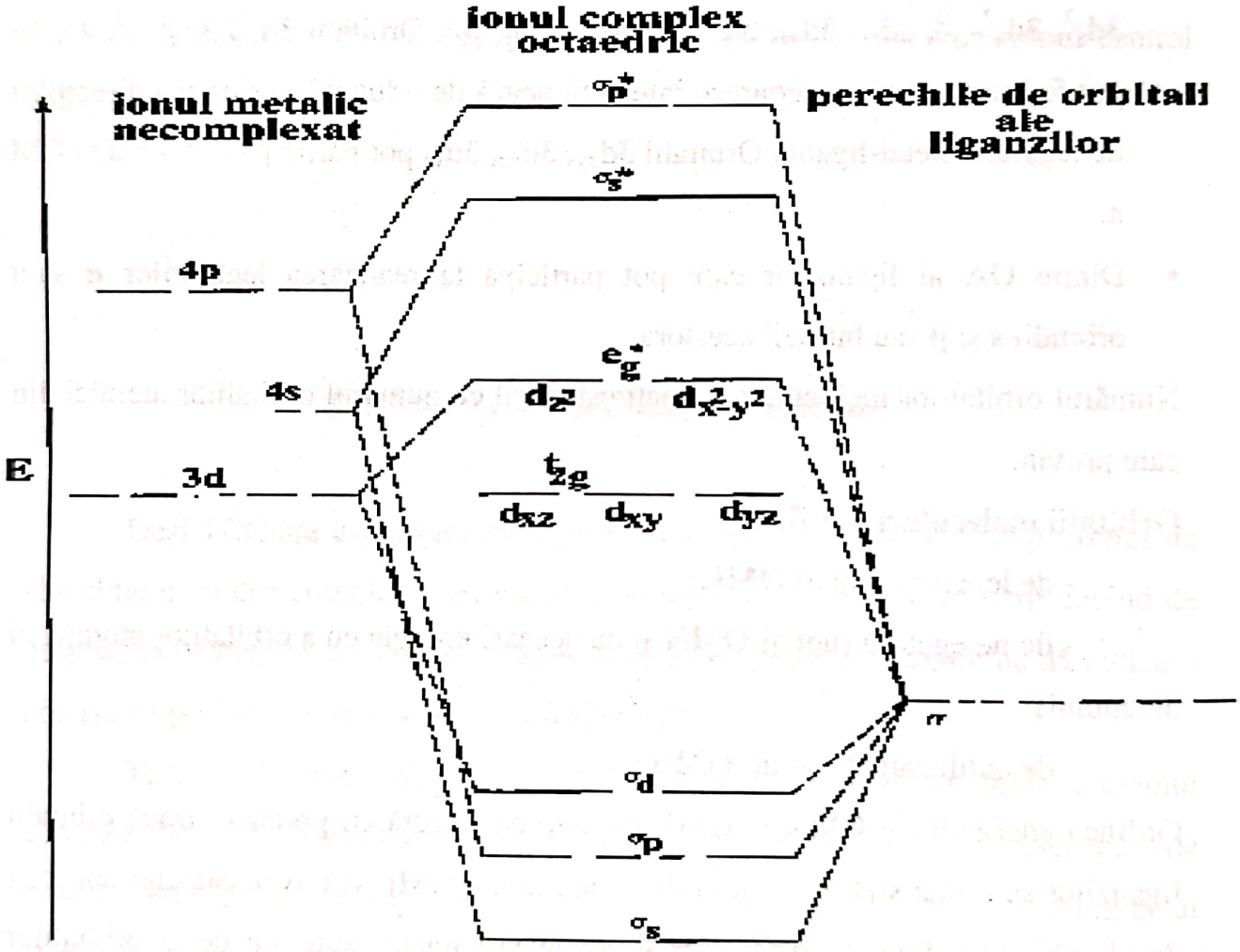


Fig. 5.23. Diagrama nivelelor energetice a orbitalilor moleculari pentru un ion complex octaedric ML_6^{+n}

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu: $[CoF_6]^{-3}$ şi $[Co(NH_3)_6]^{+3}$

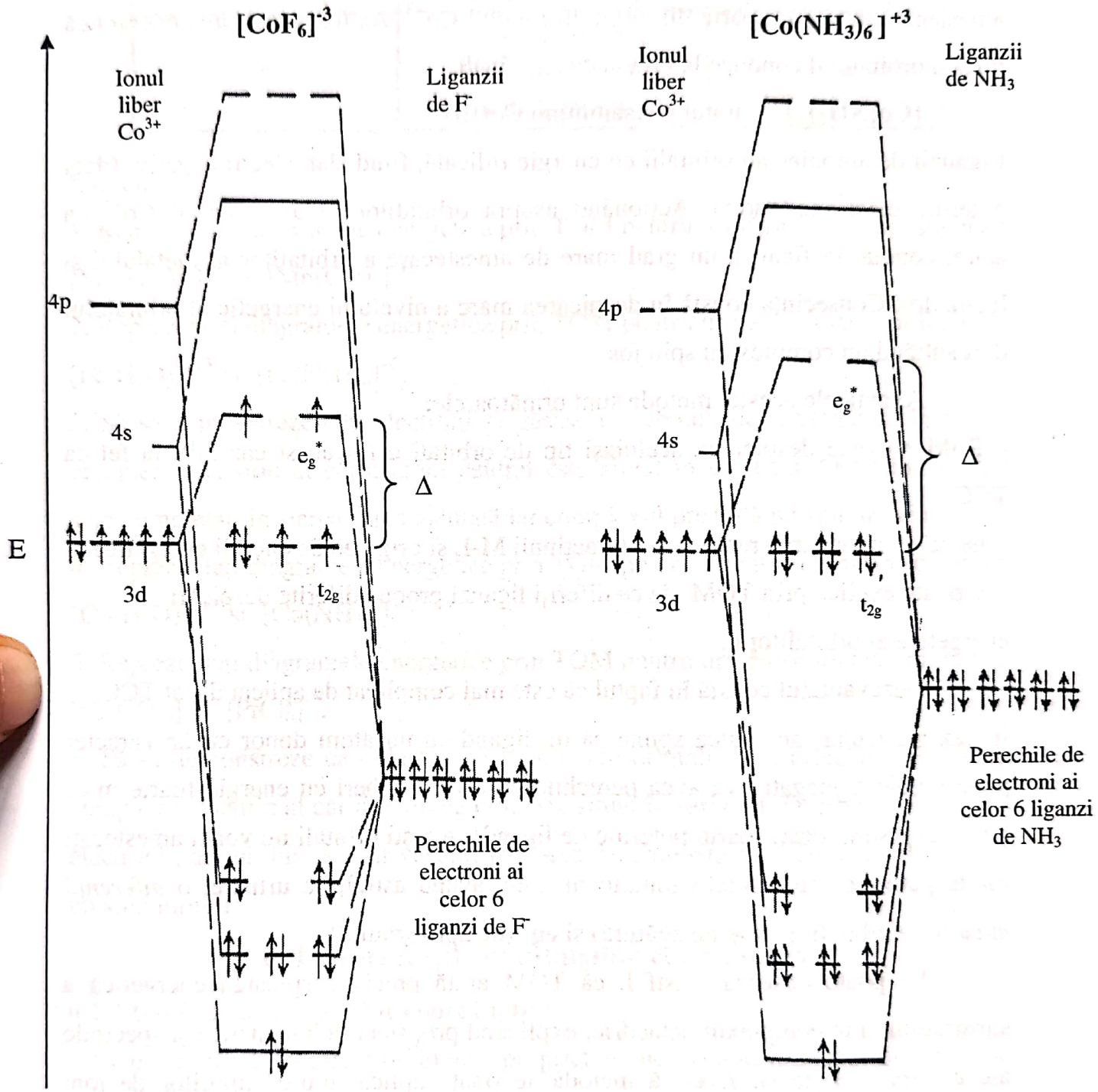


Fig.5.24 Diagramele nivelelor energetice a orbitalilor moleculari pentru un ionii complecşi $[CoF_6]^{-3}$ şi $[Co(NH_3)_6]^{+3}$

Scanned with OKEN Scanner

$[CoF_6]^{-3}$ ionul hexa fluoro Co(III)

Liganzii F^-, fiind puternic electronegativi, au orbitalii de joasă energie şi se vor amesteca numai cu o parte din orbitalii ionului Co^{+3}. Astfel, despicarea energetică mică a orbitalui d conduce la un ion cu spin înalt.

$[Co(NH_3)_6]^{+3}$ ionul hexaammino Co(III)

Liganzii de amoniac au orbitalii cu energie ridicată, fiind slab electronegativi (deci puternic electronodonori). Acţionând asupra orbitalilor ionului central Co^{+3} ca atare, conduc în final la un grad mare de amestecare a orbitalilor ai metalului şi liganzilor. Consecinţa constă în despicarea mare a nivelului energetic al orbitalului d, rezultând un complex cu spin jos.

Avantajele acestei metode sunt următoarele:

- TOM prevede despicarea aceluiaşi tip de orbitali d (în acest caz 3d), la fel ca TCC,
- ne dă o viziune mai realistă a interacţiunii M-L şi originea despicării energetice.
- se poate explica prin TOM, de ce diferiţi liganzi produc diferite despicări energetice ai orbitalilor d.

Dezavantajul constă în faptul că este mai complicat de aplicat decât TCC.

În caz particular, am putea spune că un ligand cu un atom donor cu un caracter puternic electronegativ va avea perechile de orbitali liberi cu energie foarte mică (electronii sunt legaţi foarte puternic de ligand). Aceşti orbitali nu vor fi amestecaţi foarte puternic cu orbitalii ionului metalic, având astfel, ca urmare, o *diferenţă mică* între orbitalii $\mathbf{t_{2g}}$ (de nelegătură) şi $\mathbf{eg^*}$ (de antilegătură)

Se poate observa , astfel, că TOM arată precis despicarea energetică a substratului d în complexul octaedric, explicând proprietăţile magnetice şi spectrale ale acestor complecşi. Această metodă se poate aplica tuturor tipurilor de ioni complecşi.

Scanned with OKEN Scanner

Numărul orbitalii moleculari se poate calcula astfel:

OA (ai metalului)	OM (ai complexului)	OA (ai ligandului)
9	**n** de antilegătură	n
	9-n de nelegătură	
	n de legătură	

Exerciţii:

1. Reprezentaţi diagramele energetice prin TOM pentru următorii ioni coordinativi: $[Mn(H_2O)_6]^{+3}$ şi $[Mn(CN)_6]^{-4}$.

2. Reprezentaţi diagramele energetice prin TOM pentru următorii ioni coordinativi: $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ şi $[Fe(NH_3)_6]^{+2}$.

3. Să se demonstreze câţi electroni se găsesc în orbitalii de antilegătură într – un complex octaedric al cărui atom central este situat în seria 3d. Orbitalii 3d sunt semicompletaţi în starea fundamentală iar complexul prezintă un spin maxim.

4. Reprezentaţi diagramele energetice prin TOM pentru următorii ioni coordinativi: $[Co(H_2O)_6]^{+3}$ şi $[Co(NH_3)_6]^{+2}$.

5. Reprezentaţi diagramele energetice prin TOM pentru următorii ioni coordinativi: $[Cr(CO)_6]$ şi $[PtCl_6]^{-2}$.

6. Să se demonstreze câţi electroni se găsesc în orbitalii de antilegătură într – un complex octaedric al cărui atom central este situat în seria 3d. În orbitalii 3d sunt 7 electroni ,iar cei din 4s sunt vacanţi în starea fundamentală iar complexul prezintă un spin minim.

6. Proprietăţile compuşilor coordinativi

6.1. Stabilitatea compuşilor coordinativi

Una dintre cele mai importante proprietăţi ale compuşilor coordinativi este stabilitatea lor. Aceasta se poate discuta sub două aspecte:

- al stabilităţii termodinamice (care se referă la starea de echilibru)
- al stabilităţii cinetice (care se referă la viteza cu care este atins echilibrul)

În practică spunem că un complex este mai stabil decât altul, dacă acesta poate fi izolat din soluţie şi celălalt nu.

Scanned with OKEN Scanner

Stabilitatea sau labilitatea cinetică a unui compus coordinativ se referă la viteza şi mecanismul unei reacţii fie ea de substituţie, izomerizare sau de altă natură.

Stabilitatea termodinamică reprezintă o măsură directă a energiei legăturii metal – ligand.

De multe ori este necesar ca cele două aspecte să fie corelate. Dar există şi cazuri când acestea sunt abordate separat, spre exemplu în cazul următor: deşi ionul $[AuCl_4]^-$ are o constantă de stabilitate ($K= 10^{22}$) mai mare decât ionul $[PtCl_4]^{2-}$ ($K= 10^{16}$), primul schimbă de 10000 de ori mai repede clorul în reacţia cu clor marcat (radioactiv) şi este deci mai labil din punct de vedere cinetic decât cel de-al doilea.

$$[AuCl_4]^- + Cl^{*-}(exces) \xrightarrow{v_1} [AuCl_4^*]^- + Cl^-$$

$$[PtCl_4]^{2-} + Cl^{*-}(exces) \xrightarrow{v_2} [PtCl_4^*]^{2-} + Cl^-$$

$$\frac{K_1}{K_2} = 10^6 \qquad \frac{v_1}{v_2} = 10^4$$

Stabilitatea unor complecşi de Co^{3+} se datoreşte unui efect cinetic. Astfel ionul $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ este instabil în soluţie apoasă acidă.

$2[Co(NH_3)_6]^{3+} + 10H_3O^+ + 3H_2O \leftrightarrow 2[Co(H_2O)_6]^{2+} + 12NH_4^+ + 1/2O_2$

Reacţia de mai sus este complet deplasată spre dreapta. Ionul $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ este însă foarte inert din punct de vedere cinetic. Echilibrul de mai sus se atinge foarte încet şi din această cauză sărurile de hexamminocobalt(III) se menţin neschimbate în soluţie acidă la temperatura camerei mai mult timp.

Cianurile complexe ale fierului reprezintă un alt caz interesant. Ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ are o constantă de stabilitate mai mare decât a $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Echilibrul $[Fe(CN)_6]^{3-} \leftrightarrow Fe^{3+} + 6CN^-$ este atins mult mai repede decât cel de jos

$[Fe(CN)_6]^{4-} \leftrightarrow Fe^{2+} + 6CN^-$

Ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$ este mult mai inert din punct de vedere cinetic, şi din această cauză netoxic, spre deosebire de $[Fe(CN)_6]^{3-}$, deşi valorile constantelor de stabilitate ar indica o comportare inversă.

Scanned with OKEN Scanner

6.1.1. Stabilitatea complecşilor în soluţie

Echilibre de coordinare

Reacţiile complecşilor metalelor din blocul d sunt studiate, de obicei, în soluţie. Deoarece moleculele de solvenţi se comportă ca liganzi faţă de ionul metalic, formarea unui complex, cu un alt ligand este o reacţie de substituţie,o reacţie în care o grupare ce intră în reacţie, înlocuieşte un ligand (o moleculă de solvent) prezent deja în sfera de coordinare. Ligandul, care pătrunde în sfera de coordinare internă a complexului (reactantul nucleofil) poartă numele de *reactant*, este notat, de obicei, cu "Y", iar ligandul dezlocuit din sfera de coordinare se numeşte *grupare deplasabilă* şi se notează cu "X" . Astfel, o reacţie de substituţie este o reacţie de dezlocuire Lewis, de tipul:

$$M\text{-}X + Y \rightarrow M\text{-}Y + X$$

Dacă luăm cazul general de formare a unei combinaţii complexe în soluţie apoasă trebuie să pornim de la cationii metalelor coordinaţi cu molecule de apă şi un ligand care ar putea substitui aceste molecule conform reacţiei:

$$[M(H_2O)_n]^{m+} + nL^{p-} \leftrightarrow [ML_n]^{m-p} + nH_2O$$

Constanta la echilbru: $k_e = \frac{[[ML_n]^{m-p}][H_2O]^n}{[[M(H_2O)_n]^{m+}][L^{p-}]^n}$

Deorece valoarea concentraţiei apei rămâne aproape constantă la stabilirea echilibrului se obişnuieşte ca aceasta să fie inclusă în valoarea constantei de stabilitate:

$$k_e \cdot [H_2O]^{-n} = \frac{[[ML_n]^{m-p}]}{[[M(H_2O)_n]^{m+}][L^{p-}]^n}$$

Pentru simplificare vom neglija sarcinile m+ şi p- ale ionului central şi ligandului. Această reacţie se desfăşoară în trepte:

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

(1) $[M(H_2O)_n] + L \leftrightarrow [M(H_2O)_{n-1}L] + H_2O + \Delta H_1$

(2) $[M(H_2O)_{n-1}L] + L \leftrightarrow [M(H_2O)_{n-2}L_2] + H_2O + \Delta H_2$

(3) $[M(H_2O)_{n-2}L_2] + L \leftrightarrow [M(H_2O)_{n-3}L_3] + H_2O + \Delta H_3$

(n) $[M(H_2O)L_n] + L \leftrightarrow [ML_n] + H_2O + \Delta H_n$

În acest caz entalpiile reacţiilor (Δ H) de mai de sus reprezintă, de fapt, diferenţa:

$E_{leg}(M–H_2O) – E_{leg}(M–L)$ şi include şi energiile de solvatare ale speciilor folosite.

Constantele de stabilitate (formare) corespunzătoare fiecărei trepte sunt:

$$k_1 = \frac{[M(H_2O)_{n-1}L]}{[M(H_2O)_n][L]} \; ; \; k_2 = \frac{[M(H_2O)_{n-2}L_2]}{[M(H_2O)_{n-1}L][L]} \; ; \; \text{--------÷}$$

$$k_n = \frac{[ML_n]}{[M(H_2O)L_{n-1}][L]}$$

k_1, k_2, …., k_n, reprezintă *constantele de formare în trepte*, produsul lor reprezentând *constanta de formare totală*, k_t.

$$k_t = k_1 \cdot k_2 \cdot \ldots . k_n$$

Numărul de liganzi de molecule de apă disponibile pentru a fi înlocuite descreşte atunci când n creşte.

Despre constanta de stabilitate se pot spune următoarele:

- Constantele de formare în trepte au valori descrescătoare $k_1 > k_2 > \ldots > k_n$

De exemplu, la formarea hexaamminei de Ni(II) în seria de la $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ la $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ există cel puţin şase trepte (chiar dacă se neglijează izomeria cis-trans):

(1) $[Ni(H_2O)_6]^{2+} + NH_3 \leftrightarrow [Ni(H_2O)_5NH_3]^{2+} + H_2O$

---

(6) $[Ni(H_2O)(NH_3)_5]^{2+} + NH_3 \leftrightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + H_2O$

Constantele de formare ale amminelor complexe corespunzătoare fiecărei trepte sunt următoarele:

n	k_n
1	$5 \cdot 10^2$
2	$1{,}3 \cdot 10^2$
3	$4{,}0 \cdot 10$
4	$1{,}2 \cdot 10$
5	4
6	0,8

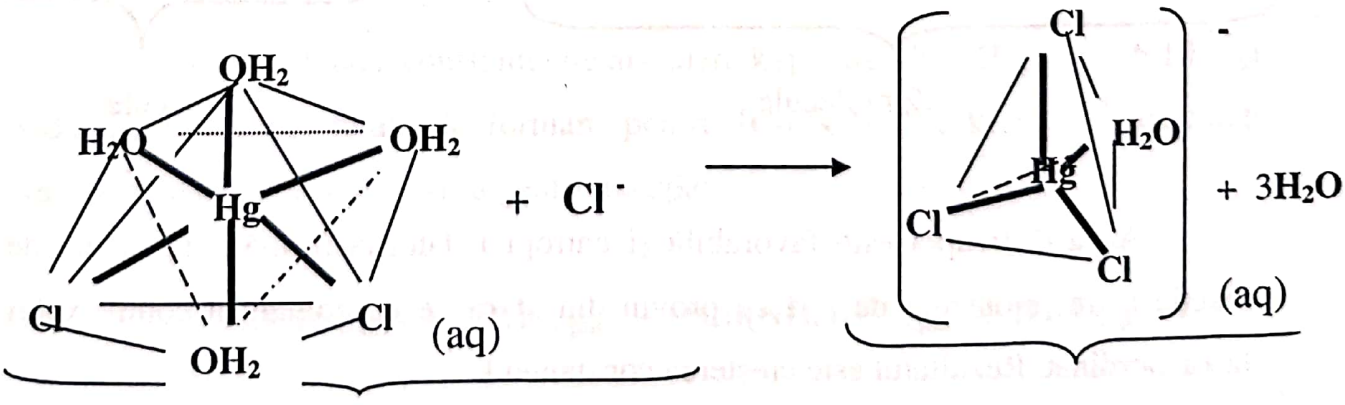
$k_1 > k_2 > k_3 > k_4 > k_5 > k_6$

Descreşterea valorilor constantelor de stabilitate are loc odată cu mărirea numărului de liganzi coordinaţi. Aceasta este explicată prin creşterea repulsiei reciproce între liganzii din interiorul sferei de coordinaţie al complexului odată cu mărirea numărului acestora.

Relaţia inversă de tipul $k_1 < k_2 < \ldots\ldots < k_n$ indică, de obicei, o schimbare majoră în structura complexului şi o schimbare legată de ionul metalic central, pe măsură ce numărul de liganzi adăugaţi creşte.

Exemple: Halogenocomplecşii de Hg(II) prezintă un exemplu contrastant pentru care valoarea raportului $\frac{k_1}{k_3} \approx \frac{1}{7}$ este anormal de scăzut. Această descreştere se explică pe baza trecerii din treapta a doua în treapta a treia a reacţiilor de formare de la hexacoordinare → tetracoordinare şi a favorizării entropice (se formează 3 molecule de apă ce provin din sfera de coordinare)

Altă neregularitate care apare în succesiunea constantelor de stabilitate în



2 molecule 4 molecule

Scanned with OKEN Scanner

trepte s-a înregistrat la formarea complecşilor cadmiului cu Br^-, unde s-au găsit următoarele constante de stabilitate succesive:

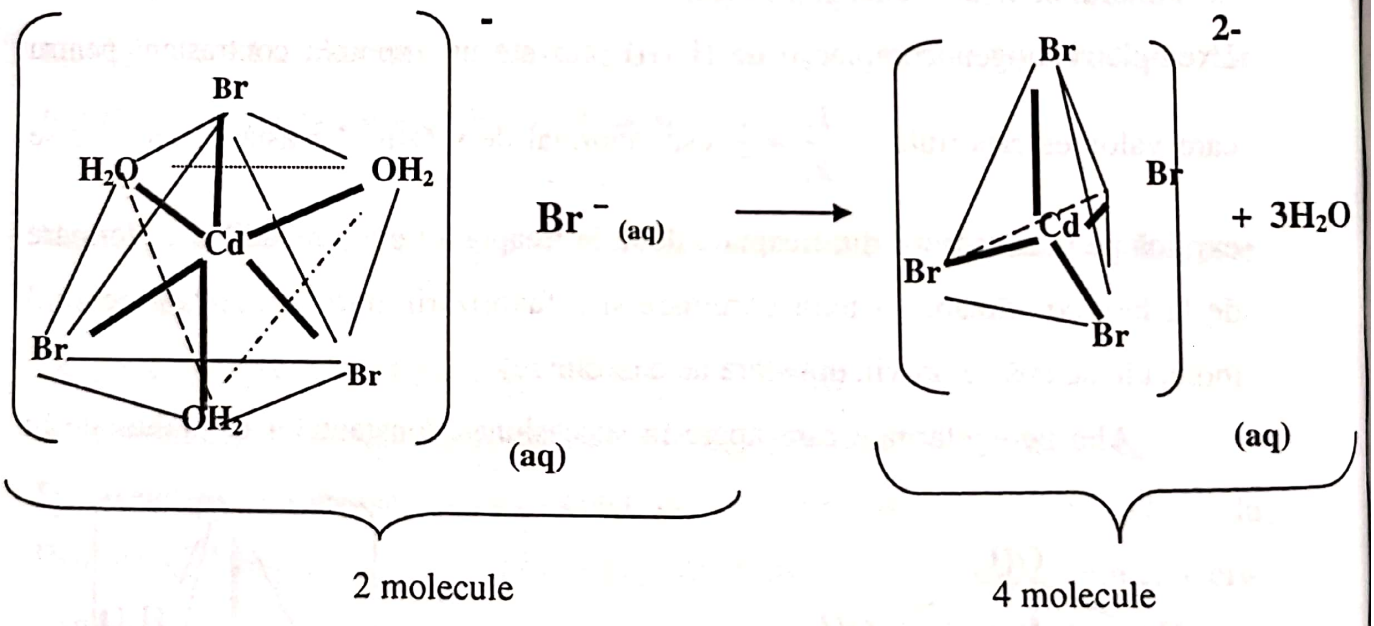
n	k_n
1	$2 \cdot 10^2$
2	6
3	0.6
4	1,2

Cum se explică faptul că valoarea lui $k_4 > k_3$?

La fel ca şi în cazul precedent, anomalia înregistrată sugerează o schimbare structurală. Aquacomplecşii sunt, de obicei, hexacoordinaţi, în timp ce halogenocomplecşii sunt tetraedrici. Reacţia complexului care conţine trei liganzi Br^- cu cel de al patrulea ligand este:

$[CdBr_3(H_2O)_3]^-_{(aq)} + Br^-_{(aq)} \rightarrow [CdBr_4]^{2-}_{aq} + 3H_2O$

adică:



2 molecule 4 molecule

Această treaptă este favorabilă şi entropiei datorită formării în mediu de reacţie a trei molecule de apă ce provin din sfera de coordinare a complexului hexacoordinat. Rezultatul este creşterea constantei k.

Scanned with OKEN Scanner

- În general, fenomenul de solvatare (hidratare) al ionilor complexaţi şi al liganzilor are un efect mai pronunţat odată cu creşterea densităţii de sarcină a acestora. De aceea efectul entropic este, de regulă, pronunţat în cazurile când contribuţia forţelor electrostatice la complexare este semnificativă.
- Dacă numărul de oxidare al atomului central creşte, într-o serie a unor complecşi similari, atunci creşte şi stabilitatea acestora:
- Mărirea razei ionilor centrali, a unei serii de complecşi în care numărul de oxidare al ionului central este acelaşi, atrage, după sine, micşorarea constantelor de stabilitate a lor .
- Ultimele două observaţii sunt valabile numai în cazul când legătura dintre ionul central şi ligand este în principal electrostatică.
- Dacă tipul de legătură se schimbă, atunci şi concluziile vor fi inversate. Această inversiune este adevărată chiar dacă stabilitatea complecşilor a fost determinată pe baza interacţiunilor colombiene.

Cunoscând constantele de formare ale combinaţiilor complexe putem prevedea condiţiile optime în care se formează cât mai complet un compus şi deasemenea putem obţine informaţii asupra concentraţiei diverselor specii în echilibrele realizate, necesare în procesele de separare.

Exemple de calcul a constantei de echilibru pentru diferiţi complecşi formaţi în soluţie.

Exemplul 1

Calculul constantei de echilibru pentru complexul $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

Folosind valoarea constantei de disociere k_d pentru $Cu(OH)_2$ $k_d = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ şi valoarea constantei totale de formare pentru $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $k_f = 10^{13}$, calculaţi valoarea constantei de echilibru pentru reacţia:

$$Cu(OH)_{2(solid)} + 4NH_{3(aqua)} \leftrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aqua)} + 2OH^-_{(aqua)} ,$$

Scanned with OKEN Scanner

k_e va fi :

$$k_e = \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}][OH^-]^2}{[NH_3]^4}$$

Reacţia de disociere a $Cu(OH)_2$: $\mathbf{Cu(OH)_2 \leftrightarrow Cu^{2+} + 2OH^-}$;

$$P_s = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$$

Reacţia de formare a complexului $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$: $\mathbf{Cu^{2+} + 4NH_3 \leftrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}}$

$$k_f = \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 10^{13}$$

$$k_e = P_s \cdot k_f = [Cu^{2+}][OH^-]^2 \cdot \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}][OH^-]^2}{[NH_3]^4} =$$

$1{,}6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{13} = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$

Exemplul 2

Cunoscând valorile produsului de solubilitate pentru AgCl şi a constantelor de echilibru pentru reacţiile de mai jos să se demonstreze că aceasta(AgCl) este mult mai solubilă în amoniac decât în apă. Se consideră o soluţie de amoniac de 10M.

$$\mathbf{AgCl_{(solid)} \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-} \qquad P_s = 1{,}6 \cdot 10^{-10}$$

$$\mathbf{Ag^+ + NH_3 \leftrightarrow [Ag(NH_3)]^+} \qquad k_1 = 2{,}1 \cdot 10^3$$

$$\mathbf{[Ag(NH_3)]^+ + NH_3 \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+} \qquad k_2 = 8{,}2 \cdot 10^3$$

Argintul total dizolvat este : $\mathbf{[Ag^+] + [Ag(NH_3)]^+ + [Ag(NH_3)_2]^+}$

Însumând cele trei reacţii avem: $\mathbf{AgCl_{(solid)} + 2NH_{3(aq)} \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}}$

Deci, clorura de argint este dizolvată datorită formării ionului complex $[Ag(NH_3)_2]^+$

Constanta totală de formare a acestui complex este egală cu produsul:

$$\mathbf{k_t = P_s \cdot k_1 \cdot k_2} = \frac{[[Ag(NH_3)_3]^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = 1{,}6 \cdot 10^{-10} \cdot 2{,}1 \cdot 10^3 \cdot 8{,}2 \cdot 10^3 = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$$

Se notează cu x = solubilitatea AgCl [mol/l] în soluţia de 10 M de NH_3

Vom avea următoarele concentraţii:

Scanned with OKEN Scanner

$$AgCl_{(solid)} + 2NH_{3(aq)} \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$10-2x \qquad x \qquad x$$

Pentru a forma x mol/l de $[Ag(NH_3)_2]^+$ sunt necesari 2x moli/l de NH_3 (fiecare ion complex conţinând doi liganzi de NH_3). Înlocuind în expresia constantei totale de formare, vom avea:

$$k_t = 2{,}8 \cdot 10^{-3} = \frac{x \cdot x}{(10-2x)^2} \Rightarrow \sqrt{k_t} = \frac{x}{10-2x} \Rightarrow x = 0{,}48 \text{ mol/l}$$

Deci, solubilitatea $AgCl_{(solid)}$ în soluţia de 10 M de NH_3 este de 0,48 mol/l.

Se calculează concentraţia $[Ag^+]$ în apă din produsul de solubilitate:

$$AgCl_{(solid)} \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$$

$$x \qquad x$$

$P_s = x^2 \Rightarrow \sqrt{P_s} = x = \sqrt{1{,}6 \cdot 10^{-10}} \approx 1{,}3 \cdot 10^{-5}$. Se poate observa, foarte bine, că AgCl se dizolvă mult mai bine în NH_3 decât în apă : $0{,}48 >> 1{,}3 \cdot 10^{-5}$.

În tabelul de mai jos sunt redate valorile constantelor de nestabilitate ale unor ioni complecşi utilizaţi mai des în practică.

Tabelul nr.6.1. Valorile constantelor de nestabilitate ale unor ioni complecşi

Valorile constantelor de nestabilitate ale unor complecşi	
Schema disociaţiei ionilor complecşi	**Constanta de nestabilitate**
$[HgCl_4]^{2-} \leftrightarrow Hg^{2+} + 4Cl^-$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[HgBr_4]^{2-} \leftrightarrow Hg^{2+} + 4Br^-$	$2{,}2 \cdot 10^{-22}$
$[HgI_4]^{2-} \leftrightarrow Hg^{2+} + 4I^-$	$5{,}3 \cdot 10^{-31}$
$[Hg(CN)_4]^{2-} \leftrightarrow Hg^{2+} + 4CN^-$	$4 \cdot 10^{-41}$
$[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrow Ag^+ + 2NH_3$	$6{,}8 \cdot 10^{-8}$
$[Ag(NO_2)_2]^- \leftrightarrow Ag^+ + 2\,NO_2^-$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \leftrightarrow Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-}$	$1 \cdot 10^{-13}$
$[Ag(CN)_2]^{2-} \leftrightarrow Ag^{2+} + 2CN^-$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[CdI_4]^{2-} \leftrightarrow Cd^{2+} + 4I^-$	$2{,}7 \cdot 10^{-7}$
$[Cd(CN)_4]^{2-} \leftrightarrow Cd^{2+} + 4CN^-$	$1{,}4 \cdot 10^{-17}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow Cu^{2+} + 4NH_3$	$9{,}3 \cdot 10^{-22}$
$[Cu(CN)_4]^{2-} \leftrightarrow Cu^{2+} + 4CN^-$	$5 \cdot 10^{-31}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+} + 4NH_3$	$2 \cdot 10^{-9}$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+} \leftrightarrow Ni^{2+} + 6NH_3$	$9{,}8 \cdot 10^{-9}$

Scanned with OKEN Scanner

Exerciţii:

1. Folosind valoarea produsului de solubilitate pentru $Cu(OH)_2$, $P_s=5,6\cdot10^{-20}$ şi valoarea constantei totale de formare pentru $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$, $K_f = 10\cdot 10^{20}$, calculaţi valoarea constantei de echilibru pentru obţinerea cationului complex $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$,în urma reacţiei dintre: $Cu(OH)_2$ şi NH_3.

2.Folosind valoarea produsului de solubilitate pentru AgI, $P_s=8,3\cdot10^{-17}$ şi valoarea constantei totale de formare pentru $[Ag(NH_3)_2]^+$, $K_f = 1,7\cdot 10^7$, calculaţi valoarea constantei de echilibru pentru obţinerea cationului complex $[Ag(NH_3)_2]^+$, în urma reacţiei dintre AgI şi NH_3.

3. Calculaţi valoarea constantei de echilibru pentru obţinerea cationului complex $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, în urma reacţiei dintre $Zn(OH)_2$ şi NH_3.Se cunoaşte valoarea produsului de solubilitate pentru $Zn(OH)_2$, $P_s= 4,5\cdot 10^{-17}$ şi valoarea constantei totale de formare pentru $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $K_f= 5\cdot 10^8$.

4. Calculaţi valoarea constantei de echilibru pentru obţinerea cationului complex $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ în urma reacţiei dintre $Ni(OH)_2$ şi NH_3. Se dă valoarea produsului de solubilitate pentru $Ni(OH)_2$, $P_s=1,5\cdot 10^{-20}$ şi valoarea constantei totale de formare pentru $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $K_f= 1\cdot 10^{15}$.

6.1.2. Stabilitatea cinetică a complecşilor metalelor tranziţionale

Prin stabilitatea cinetică a complecşilor se înţelege, de fapt, capacitatea unui ion complex de a schimba liganzi.

Din acest punct de vedere complecşii se împart în:

- complecşi labili (pentru care schimbul liganzilor se face rapid). Exemple: complecşi octaedrici ai Cr^{+3} şi Co^{+3} sunt forte stabili
- complecşi inerţi (pentru care schimbul se face lent sau este absent).

Folosind teoria legăturii de valenţă, Orgel şi H. Taube dau o explicaţie pentru complecşii octaedrici *labili*, categorisindu-i drept externi, iar celor interni le atribuie stabilitatea cea mai mare fiind *inerţi* (vezi tabelul 6.2.).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul nr.6.2. Stabilitatea cinetică a unor complecşi octaedrici

Confi-guraţia	(n-1)d					ns	np			nd		tip
d^1	↓					xx	xx	xx	xx	xx	xx	*labili*
d^2	↓	↓				xx	xx	xx	xx	xx	xx	sp^3d^2
d^3	↓	↓	↓	xx	xx	xx	xx	xx	xx			
d^4	↓↑	↓	↓	xx	xx	xx	xx	xx	xx			*inerţi*
d^5	↓↑	↓↑	↓	xx	xx	xx	xx	xx	xx			d^2sp^3
d^6	↓↑	↓↑	↓↑	xx	xx	xx	xx	xx	xx			

Se pot trage următoarele concluzii:

- complecşii d^3 şi cei cu spin minim d^4,d^5,d^6 sunt **inerţi** la schimbul liganzilor,
- complecşii d^1,d^2,d^7,d^8,d^9 şi cei cu spin maxim d^4,d^5 **şi** d^6 sunt complecşi *labili.*

Pentru a explica fenomenele care se petrec într-o reacţie de substituţie pentru *complecşii labili* să luăm cazuri concrete pentru complecşii octaedrici cu ionii centrali, ai căror configuraţie este d^5 cu *spin maxim*: Mn^{+2}, Fe^{+3}. Aceştia au o distribuţie a sarcinii strict sferic simetrică, motivul fiind configuraţia stării fundamentale $t_{2g}^3e_g^2$. În cadrul reacţiei de substituţie, pentru a avea aproape aceeaşi legătură între ionul metalic şi vechii şi noii liganzi este necesar ca ultimii să fie prinşi la aceeaşi distanţă de ionul central ca şi liganzii care erau deja în sfera de coordinaţie. Apropierea ligandului nu este împiedecată, de un anumit efect special, cum ar fi, spre exemplu, o sarcină orientată spaţial şi astfel putem spune că avem o distribuţie sferică simetrică a sarcinii. Acelaşi lucru se poate spune şi despre ionii ai căror configuraţie este d^{10}, sau pentru alţi ioni sferici simetrici în general , care nu sunt ioni ai metalelor tranziţionale (ex. Al^{+3}, Mg^{+2}).Complecşii ai configuraţii sunt d^1 şi d^2 pentru că au respectiv două şi o stare t_{2g} goală capabilă de legătură cu un ligand.

Pentru complecşii cinetic inerţi putem avea următoarea discuţie: complecşii diamagnetici d^6 au configuraţia t_{2g}^6 în starea fundamentală, astfel deviaţia de la distribuţia sarcinii sferic simetrică este mai mare decât pentru alţi complecşi ai

Scanned with OKEN Scanner

metalelor tranziţionale. Densitatea electronică este aproape nulă în direcţia legăturii şi este maximă în direcţia mijlocului laturilor octaedrului. Pentru apropierea unui ion care să aibă o legătură cu un ion central, echivalentă cu cea a liganzilor iniţiali, un electron trebuie să fie promovat de pe nivelul t_{2g} pe nivelul e_g având nevoie de un supliment de energie. Astfel se poate înţelege de ce apropierea ligandului până la distanţa cerută este puternic împiedecată. O situaţie identică avem pentru complecşii cu starea fundamentală ce derivă din t_{2g}^3. Pentru a avea loc o reacţie, un electron trebuie să se transfere în e_g sau să se creeze o stare t_{2g} liberă prin împerecherea a doi electroni t_{2g}, proces care de asemenea cere energie. Deci, complecşii cu spin minim d^6 şi d^3 trebuie să fie cinetic inerţi. Deasemenea tot în această categorie intră şi complecşii d^8 ai căror configuraţie în starea fundamentală este $t_{2g}^6 e_g^2$. Pentru ca ei să reacţioneze, este necesar un transfer de electron. Din datele experimentale s-a constatat că stabilitatea complecşilor de Ni^{+2} nu este atât de mare ca la cei de Cr^{+3}. Orgel a încercat să explice acest lucru presupunând că electronii în stările e_g produc o slăbire a legăturii între ionul central şi ligand.

Se pot obţine informaţii de ordin cantitativ prin determinarea energiei de activare a unei reacţii de substituţie ţinând cont de energia de stabilizare în câmp cristalin pentru complexul iniţial şi energia de stabilizare a unei stări de tranziţie cu o anumită structură dată.

6.1.3. Factori care influenţează stabilitatea complecşilor

A. Rolul ionului metalic în stabilitatea combinaţiilor complexe.

Atomul central influenţează stabilitatea combinaţiilor complexe prin :

- sarcină
- rază
- potenţial de ionizare şi electronegativitatea sa.

S-au făcut unele încercări să se aranjeze ionii metalici în funcţie de capacitatea lor de a coordina anumiţi liganzi şi s-a ajuns la concluzia că nu se poate stabili o singură serie a stabilităţii lor. Aceasta se datoreşte în primul rând faptului că însăşi

Scanned with OKEN Scanner

proprietatea ionilor metalici de a coordina liganzi cu atimi donori diferiţi N, O, S, variază în strânsă dependenţă cu natura metalului.

Luând, de exemplu, constantele de stabilitate ale combinaţilor complexe ale ionilor divalenţi ale metalelor tranziţionale din seri 3d cu liganzii cu O şi N, acestea scad în seria următoare:

$$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$$

Raza $_M2+$(Å) : 0,91 ; 0,83 ; 0,82 ; 0,78 ; 0,69 ; 0,74

O contribuţie importantă la stabilitatea combinaţiilor complexe îşi aduce şi ESCC (a se vedea la TCC). Privind legătura M-L ca una de tip donor - acceptor trebuie ţinut cont de :

- afinitatea pentru electroni a metalului(acid Lewis , acceptor de electroni)
- bazicitatea ligandului (caracterul de bază Lewis)

B. Rolul ligandului în stabilitatea combinaţiilor complexe

Când se vorbeşte despre rolul ligandului trebuie ţinut cont de :

- sarcina ligandului
- momentul electric
- bazicitatea
- proprietatea de a forma chelaţi a acestuia.

În cazul special al combinaţiilor chelatice intervin o serie de factori care apar drept consecinţă a efectului de formare a chelaţilor.

1. "efectul de chelare",
2. mărimea ciclului obţinut,
3. numărul ciclurilor,
4. efectul substituienţilor în molecula ligandului,
5. efectul de rezonanţă şi formarea legăturilor multiple.

1." Ciclul chelat" se formează în urma coordinării ligandului la ionul metalic prin doi sau mai mulţi atomi donori. Ligandul numindu-se agent de chelare (exemplu: EDTA). Din practică s-a constatat că liganzii care funcţionează ca agenţi de chelare dau compuşi mult mai stabili decât cei pe care-i formează liganzii monodentaţi. Creşterea stabilităţii odată cu formarea ciclului se numeşte "efect de

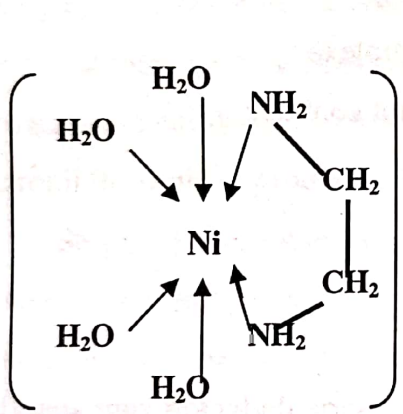
Scanned with OKEN Scanner

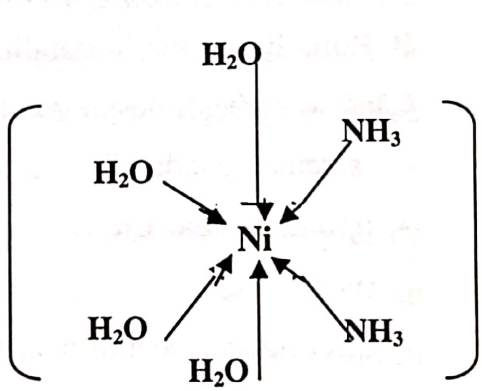
chelare". În acest sens, se poate face o comparaţie între complexarea nichelului divalent cu etilendiamina şi cu amoniacul. Reacţiile de formare a acestor complecşi în soluţie apoasă sunt redate mai jos:

$$\underbrace{[Ni(H_2O)_6]^{2+} + en}_{2\text{ molecule}} \leftrightarrow \underbrace{[Ni\ en(H_2O)_4]^{2+} + 2H_2O}_{3\text{ molecule}}$$

$$\underbrace{[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 2NH_3}_{3\text{ molecule}} \leftrightarrow \underbrace{[Ni\ (NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+} + 2H_2O}_{3\text{ molecule}}$$

După cum se poate observa, formarea complexului cu etilendiamina este favorizată entropic (crescând numărul de la două la trei particule după complexare).Motivul pentru care constanta de stabilitate este mai mare în cazul etilendiaminei se poate vede şi din structurile celor doi complecşi, redate mai jos.



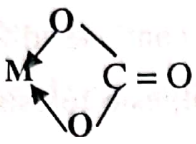


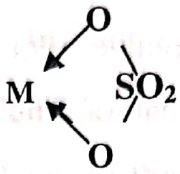
Cei doi atomi de azot din complexul [**Ni** $en(H_2O)_4]^{2+}$ nu întrec forţa de repulsie reciprocă ce există între liganzi aşa cum se întâmplă în cazul $[Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$,aceştia făcând parte din aceeaşi moleculă formează astfel un ciclu cu 5 atomi prin complexare cu Ni^{2+}. În plus, formarea complexului saturat $[Ni(en)_6]^{2+}$ cere energie mai mică pentru înlocuirea moleculelor de apă, faţă de complexul saturat $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, a cărui liganzi de NH_3 sunt mult mai mici decât "*en*" . În consecinţă hidratarea ultimului complex este mult mai puternică.

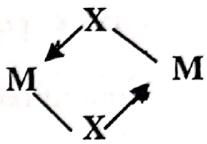
3. Stabilitatea cea mai mare a compuşilor chelaţi o prezintă ciclurile ce conţin cinci şi şase atomi.

Scanned with OKEN Scanner

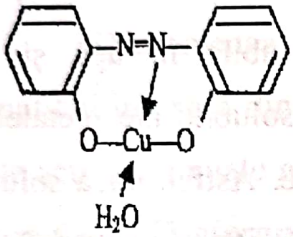
Cicluri de patru atomi îi formează, spre exemplu, metalele tranziţionale cu liganzi de tipul oxoanionilor bidentaţi, sau combinaţii polinucleare, X= OH^-, Cl^-, NH_2^-,etc.

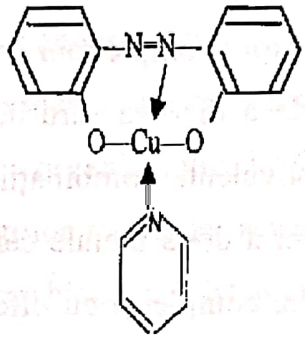






Liganzii ce conţin duble legături formează combinaţii complexe foarte stabile cu cicluri de şase atomi, spre exemplu coloranţii o,o'hidroxiazoici.





3. Odată cu creşterea numărului ciclurilor formate creşte şi stabilitatea combinaţiilor complexe.

4. Efectele sterice induse în substituienţi pot influenţa stabilitatea combinaţiilor complexe.

5.Vorbind despre efectul de rezonanţă şi formarea legăturilor multiple, trebuie să abordăm, de fapt, problema legăturilor π. Din acest punct de vedere, liganzii se pot clasifica în:

(a) liganzi care nu formează legături π

(b) liganzi ce acceptă electronii de la ionul metalic (M→L)

Legăturile în care ionul metalic este donor se numesc legături π dative invers , exemplu: I^-, CN^-, NO_2^-. Ele se formează în sistemele în care ligandul posedă orbitale vacante sau orbitale care pot devenii vacante

(c) liganzi ce cedează electroni ionului metalic (M←L).

Acest tip de legături M←L se formează în general în sistemele în care liganzii posedă electroni π disponibili, exemplu: O^{2-}, OH^-, NH_2^-.

(d) liganzi ce posedă proprietăţi π donoare dar şi acceptoare

Scanned with OKEN Scanner

Există liganzi care posedă proprietăţi π donoare dar şi acceptoare, adică au orbitale π vacante şi ocupate, exemple: CN^- sau Cl^- au orbitale 2pπ ocupate şi orbitale 3dπ vacante.

6.2. Apliarea în practică a solubilităţii diferite a combinaţiilor complexe

Un exemplu al utilizării complecşilor ţinând cont de diferenţa de solubilitate, pe care o au în funcţie de natura ionului central, este folosirea largă a complexonilor. Doi compuşi folosiţi mult în practică drept liganzi în complexare sunt: EDTA (complexonul III sau trilonul B) şi NTA (trilonul A sau acidul trinitrilo-acetic: $N(CH_2COOH)_3$.

Sărurile de Na ale acestor complexoni sunt solubile în apă şi se caracterizează prin proprietatea de a dizolva sărurile greu solubile ale metalelor formând cu cationii metalelor polivalente combinaţii chelate. Astfel, dacă soluţia conţine anioni de EDTA şi cationi a două metale care au afinităţi diferite faţă de complexon (care dau, prin urmare, complecşi cu diferite constante de stabilitate), concentraţia fiecărui cation fiind echimoleculară, cu concentraţia ligandului EDTA, acesta va alege numai metalul faţă de care are o afinitate mai mare. În acelaşi fel, metalul care are o afinitate mai mare faţă de complexon, poate scoate din combinaţia complexă, metalul care are o afinitate mai mică faţă de acel complexon. Astfel dacă se adaugă Pb unei soluţii care conţine complexul (Ca- EDTA)Na_2, ionii de Pb(II) vor înlocui Ca(II).

$$[Ca(EDTA)]^{2+} + Pb^{2+} \leftrightarrow [Pb(EDTA)]^{2+} + Ca^{2+}$$

Pentru biologi prezintă importanţă deosebită faptul că aceşti complexoni formează, pe de o parte, combinaţii foarte stabile cu metalele, iar pe de altă parte, nu suferă în organism o scindare sensibilă în cursul proceselor metabolice. Din acest motiv ei pot fi utilizaţi cu succes atât pentru legarea cationilor care se găsesc în lichidele din organism (în sânge şi în lichidul interstiţiar) cât şi pentru dizolvarea sărurilor metalelor greu solubile depuse în ţesuturi.

Deoarece complexul chelat practic nu se disociază, metalul legat de complexon este aparent mascat, pierzându-şi proprietăţile chimice şi prin urmare şi

Scanned with OKEN Scanner

cele biologice (de exemplu toxicitatea, capacitatea de a se depozita în ţesuturi). Pe acest fenomen se bazează, de fapt, aplicarea complexonilor în biologie şi medicină.

Este binecunoscut rolul important al unor metale în procesele activităţii vitale a microorganismelor, plantelor şi animalelor. Prezenţa fierului în hemoglobină sau a cuprului în hemocianină determină proprietatea acestor combinaţii de a transporta oxigenul din aer în ţesuturi. În afară de faptul că în constituţia scheletului animalelor intră Ca, acesta împreună cu Mn, Mg, Fe, Zn, Co şi diferite alte metale, constituie o parte inseparabilă a enzimelor determinând capacitatea lor enzimatică.

Deasemenea se mai cunoaşte faptul că pătrunderea în organism a unor cantităţi în exces din diferite metale are ca efect intoxicarea, perturbări importante ale activităţii vitale normale a organismului, iar în unele cazuri extreme poate duce la moarte. Conform concepţiilor moderne, acţiunea toxică a unor metale asupra organismului se explică prin blocarea sistemelor biologice importante de către aceste metale, denaturând procesele normale de metabolism.

Se poate spune, din cele arătate, că folosirea complexonilor drept liganzi în reacţiile biochimice prezintă interes sub două aspecte:

- studiul rolului diferitelor metale în procesele biochimice (legarea cationului trebuie să blocheze sau să modifice acele procese la care el participă direct sau indirect)
- tratamentul intoxicaţiilor produse de metale toxice (înlăturarea acţiunii toxice a unor cationi şi grăbirea eliminării metalului toxic din organism prin dizolvarea şi antrenarea combinaţiilor metalului depuse în ţesuturi sau care "plutesc" în sânge.

În tabelul nr.6.3. sunt redate valorile logaritmilor constantelor de stabilitate ale unor complecşi ai metalelor cu diferiţi complexoni provenind de la acidul iminodiacetic $NH(CH_2COOH)_2$.

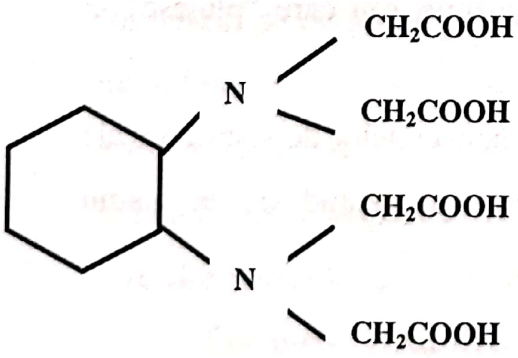
Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6.3. Valorile logaritmilor constantelor de stabilitate ale unor complecşi

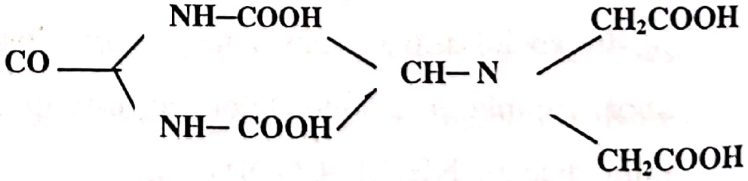
Cationul	NTA	UDA	EDTA	DCTA
Ba^{2+}	4,8	6,8	7,8	8,0
Sr^{2+}	5,0	7,6	8,6	-
Mg^{2+}	5,4	8,8	8,7	10,3
Ca^{2+}	6,4	8,8	10,7	12,5
Mn^{2+}	7,4	-	13,5	16,8
Fe^{2+}	8,3	-	14,2	-
Ce^{3+}	-	-	16,1	16,8
Co^{2+}	10,6	-	16,1	18,9
Zn^{2+}	10,4	-	16,2	18,7
Y^{3+}	-	-	18,0	19,2
Pb^{2+}	11,8	-	18,2	19,7
Cu^{2+}	12,7	-	18,4	21,3
Ni^{2+}	11,3	-	18,5	-
Fe^{3+}	-	-	25,1	-

Complecşii pe care EDTA îi formează cu metalele divalente şi trivalente s-au reprezentat în capitolul 2.

Complexonii a căror simboluri sunt date în tabel (DCTA şi UDA)sunt reprezentaţi mai jos:



1,2 – diaminciclohexantetraacetic (DCTA)



uramil-diacetic (UDA)

Scanned with OKEN Scanner

6.3. Proprietăţile magnetice ale combinaţiilor complexe

În general, magnetismul substanţelor şi în particular al compuşilor de coordinaţie se datorează mişcării continue a electronilor şi nucleelor purtătoare de sarcini electrice, clasificându-se în:

- magnetism electronic
- magnetism nuclear.

Generat de mişcarea orbitală a electronilor din atomi şi molecule, magnetismul electronic este caracterizat de momentul magnetic total (μ_j) dat de suma vectorială a momentelor orbitale (μ_l) şi de spin (μ_s) a electronilor necuplaţi: $\mu_j = \mu_l + \mu_s$

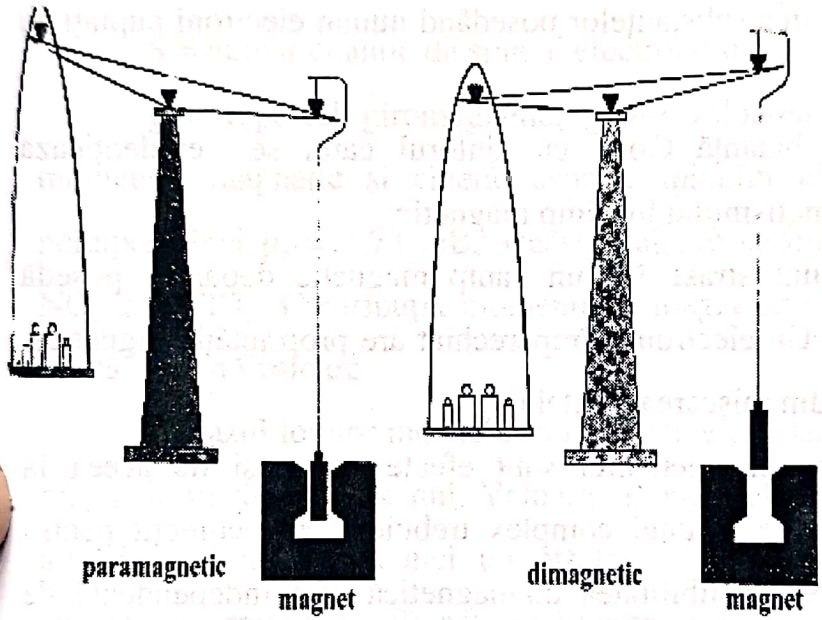


Fig.6.1. Schema unei balanţe Gouy

Valoarea sa este mai mare cu câteva ordine de mărime decât magnetismul nuclear. În complecşi, ionii metalici sunt separaţi unii de alţi prin liganzi inactivi magnetic, care împiedică interacţiunea dintre aceştia.

În câţiva complecşi efectul izolant al liganzilor este aproape nul şi centrii magnetici interacţionează dând naştere *fero-* şi *antiferomagnetismului.*

Proprietatea unor substanţe cu permeabilitate magnetică foarte mare de a fi puternic polarizabile sub acţiunea unui câmp magnetic şi de a rămâne magnetizate şi după îndepărtarea câmpului magnetic se numeşte *feromagnetism.*

Privit la scară microscopică, un *feromagnet* are momentul magnetic spontan iar sub o anumită temperatură, caracteristică (punctul Curie), toţi spinii electronici şi toate momentele magnetice electronice sunt în mod esenţial aliniate, aranjate în mod regulat. *Antiferomagnetismul* este proprietatea unor substanţe de a prezenta

Scanned with OKEN Scanner

momente magnetice elementare ale atomilor şi ionilor vecini, orientate spontan în sensuri opuse, în absenţa vreunui câmp magnetic exterior.

Aceste tipuri de magnetism au o importanţă secundară pentru chimia compuşilor coordinativi.

Formele sub care se poate prezenta magnetismul corpurilor macroscopice, respectiv tipurile de interacţiuni ale unei substanţe cu un câmp magnetic sunt: *diamagnetismul* şi *paramagnetismul.*

Diamagnetismul este întâlnit la majoritatea substanţelor, fiind o proprietate generală a materiei, caracteristică substanţelor posedând numai electroni cuplaţi cu spini antiparaleli.

Figura 6.1 indică o balanţă Gouy cu ajutorul carei se evidenţiează diamagnetismului şi paramagnetismului în câmp magnetic

Moleculele paramagnetice sunt atrase într-un câmp magnetic deoarece posedă electroni neîmperechiaţi. Un electron neîmperechiat are proprietăţi magnetice, care rezultă din spinul său şi din mişcarea orbitală.

Diamagnetismul şi paramagnetismul sunt efecte opuse şi de aceea la calcularea momentului magnetic al unui complex trebuie făcute corecţii pentru diamagnetismul ligandului. Susceptibilitatea diamagnetică este independentă de temperatură, iar cea paramagnetică variază invers proporţional cu temperatura absolută.

Proprietăţile paramagnetice ale complecşilor, rezultate din efectul izolant al liganzilor, dau informaţii directe asupra configuraţiei atomului central.

Mărimea ce caracterizează proprietăţile magnetice ale unui mediu se numeşte *permeabilitate magnetică* absolută **μ** şi este dată de raportul:

$$\mu = \frac{B}{H}$$

B = inducţia magnetică

H = intensitatea câmpului magnetic inductor (ce a produs magnetizarea)

$$\chi = \frac{I}{H}$$

Scanned with OKEN Scanner

χ = susceptivitatea magnetică

I = mărimea magnetizării unui mediu

Momentele magnetice se exprimă în magnetoni Bohr- Procopiu (MB)

MB= h·e/ 4Л m·c h = constanta lui Planck
e, m =sarcina şi respectiv masa electronului
c = viteza luminii

Momentul de spin al unui electron, μ_s, este exprimat în MB şi este dat de relaţia:

$$\mu_s = g\sqrt{S(S+1)}$$

S = număr cuantic de spin al electronului

g = raportul giromagnetic, g are valoarea 2,0023 pentru raportul între momentul magnetic şi cinetic asociat spinului electronic. Pentru un electron neîmperechiat μ_s = 1,73 mB, această valoare se întâlneşte în cazul moleculei de NO_2 sau ClO_2. Contribuţia momentului magnetic orbital poate să crească sau să scadă, această valoare.

În cazul ionilor metalelor tranziţionale cu starea fundamentală S, momentul magnetic unghiular este nul. Valoarea momentului magnetic de "spin pur" (adică atunci când nu există nici un orbital degenerat şi deci nu vom avea nici o contribuţie orbitală; L= 0), are următoarea expresie, în mB:

$$\mu_s = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}$$

S = număr cuantic de spin total ($S=\frac{n}{2}$, n fiind numărul de electroni neîmperechiaţi)

Această expresie se mai numeşte *momentul magnetic efectiv* (notată μ_{ef}) şi permite calcularea numărului de electroni neîmperechiaţi, cunoscând valoarea momentului magnetic. Altfel spus, se pot obţine informaţii asupra:

- stării de oxidare a ionului metalic central din complex,
- configuraţiei electronice şi deci asupra
- naturii legăturii metal- ligand (dacă avem un complex cu spin jos sau înalt adică dacă liganzii creează un câmp puternic sau slab)
- simetriei atomului central

Scanned with OKEN Scanner

Datorită contribuţiei momentului orbital, momentul magnetic al complecşilor metalelor tranziţionale poate diferi de valoarea de "spin pur", dar fiind, de obicei, mai mică, nu influenţează prea mult calcularea numărului de electroni impari.

În tabelul de mai jos sunt date valorile momentelor magnetice obţinute experimental, ale unor complecşi cu metale tranziţionale din seria 3d.

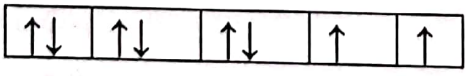
Tabelul 6.4. Valorile momentelor magnetice obţinute experimental, ale unor complecşi

Nr. de electroni din d	Complexul	Momentul magnetic exp. [MB]
d^2	$[V(NH_3)_6]Cl_3$	2,74
d^3	$K_3[CrF_6]$	2,8
d^3	$[Cr(NH_3)_6]I_3$	3,9
d^4	$K_3[Mn(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$	4,81
d^5	$K_4[Mn(CN)_6]$ $K_3[Fe(CN)_6]$	1,8 2,4
d^6	$K_3[CoF_6]$ $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$	4,26 5,45
d^7	$[Co(NH_3)_6](ClO_4)_2$	5,04
d^8	$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$	3,11
d^9	$[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$	1,89

Având structura electronică de pe ultimul strat (în cazul de faţă numărul de electroni din d) şi formulele complecşilor de mai sus putem calcula valoarea momentului de *"spin pur"* şi totodată se poate face o comparaţie cu cele obţinute experimental.

Spre exemplu, pentru complexul $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, avem:

Ni^{2+} $3d^8$



n= 2, deorece NH_3 este considerat, aici, ligand slab P>Δ $\mu = \sqrt{2(2+2)} = \sqrt{8} = 2{,}82$, se poate observa diferenţă între valoarea experimentală şi cea calculată datorită contribuţiei momentului orbital în primul caz, la momentul magnetic total.

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul de mai jos sunt date valorile momentelor magnetice (în MB), calculate şi observate pentru câţiva ioni ai metalelor tranziţionale.

Tabelul 6.5. Valorile momentelor magnetice teoretice şi obţinute experimental, ale unor complecşi din seria 3d

Atom central	Numere cuantice ale stării fundamentale		μ_s	μ_{s+L}	$\mu_{observat}$
	S	L			
V^{4+}	½	2	1,73	3,00	1,7-1,8
Cu^{2+}	½	2	1,73	3,00	1,7-2,2
V^{3+}	1	3	2,83	4,47	2,6-2,8
Ni^{2+}	1	3	2,83	4,47	2,8-4,0
Cr^{3+}	3/2	3	3,87	5,20	- 3,8
Co^{2+}	3/2	3	3,87	5,20	4,1-5,2
Fe^{2+}	2	2	4,90	5,48	5,1-5,5
Co^{3+}	2	2	4,90	5,48	- 5,4
Mn^{2+}	5/2	0	5,92	5,92	-5,9
Fe^{3+}	5/2	0	5,92	5,92	- 5,9

Cea mai mare parte a ionilor metalelor tranziţionale au în starea fundamentală, moment unghiular diferit de zero. Dacă mişcarea orbitală aduce o contribuţie maximă la magnetism, atunci momentul magnetic, exprimat în MB, va fi:

$$\mu_{s+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$$

L= numărul cuantic unghiular orbital total

Din tabelul 6.2. se observă că în cele mai multe cazuri $\mu_{observat}$ este mai mare decât μ_s, dar atinge de puţine ori valoarea lui μ_{s+L}. Acest lucru se poate explica prin faptul că mişcarea orbitală a electronilor este redusă de câmpul electric creat de

Scanned with OKEN Scanner

atomii, ionii sau moleculele, care înconjoară ionul metalic central. Astfel se va observa o mică scădere sau chiar suprimarea contribuţiei orbitale la momentul magnetic total.

În tabelul nr. 6.3. se poate observa contribuţia orbitală în cazul prezenţei liganzilor ce crează câmpuri diferite (respectiv spin înalt, spin jos) în compuşii de coordinaţie

Tabelul nr. 6.6. Corelaţia dintre configuraţiile electronice ale atomului central şi contribuţiile orbitale în complecşii octaedrici

	Contribuţia orbitală	
	prezentă	**absentă**
Spin înalt	$d^1(t_{2g}^1)$, $d^2(t_{2g}^2)$, $d^6(t_{2g}^4e_g^2)$, $d^7(t_{2g}^5e_g^2)$,	$d^3(t_{2g}^3)$, $d^4(t_{2g}^3e_g^1)$, $d^5(t_{2g}^3e_g^2)$, $d^8(t_{2g}^6e_g^2)$, $d^9(t_{2g}^6e_g^3)$,
Spin jos	$d^4(t_{2g}^1)$, $d^2(t_{2g}^2)$,	$d^6(t_{2g}^6)$, $d^6(t_{2g}^4e_g^2)$,

Aceste date, corelate cu valorile momentelor magnetice ale unor complecşi din tabelul nr. 6.7. duc la următoarea concluzie:

Tabelul nr. 6.7.

Momentele magnetice măsurate şi valorile de "spin pur" ale unor complecşi ale metalelor tranziţionale

Atom Central	Nr. e^{-ni} d	Complecşi de spin înalt			Complecşi de spin jos	
		Nr.e^{-ni} neîmp.	Momentul magn. de spin pur (MB)	Momentul magn. măsurat (MB)	Nr.e^{-ni} neîmp.	Momentul magn. măsurat (MB)
1	2	3	4	5	6	7
Ti^{3+}	1	1	1,73	1,73	-	-
V^{4+}	1	1	-	1,68-1,78	-	-
V^{3+}	2	2	2,83	2,75-2,85	-	-
V^{2+}	3	3	3,88	3,8-3,9	-	-

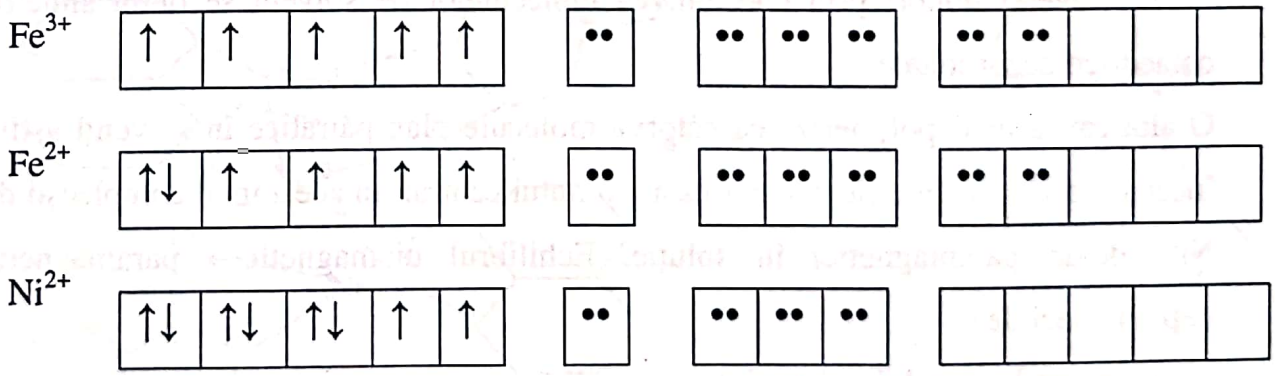
Scanned with OKEN Scanner

1	2	3	4	5	6	7
Cr^{3+}	2	2	-	3,7-3,9	-	-
Mn^{4+}	3	3	-	3,8-4,0	-	-
Cr^{2+}	4	4	4,9	4,75-4,90	2	3,20-3,30
Mn^{3+}	4	4	-	4,90-5,00	2	3,18
Mn^{2+}	5	5	5,92	5,65-6,10	1	1,80-2,10
Fe^{3+}	5	5	-	5,70-6,0	1	2,0-2,5
Fe^{2+}	6	4	4,9	5,10-5,70	0	-
Co^{3+}	6	4	-	-	0	-
Co^{2+}	7	3	3,88	4,30-5,20	1	1,8
Ni^{3+}	7	3	-	-	1	1,8-2,0
Ni^{2+}	8	2	2,83	2,80-3,50	0	-
Cu^{2+}	9	1	1,73	1,70-2,20	-	-

Efectul cuplării spin – orbită pentru ionii d^1- d^4 apare în reducerea momentului magnetic măsurat sub valoarea "spinului pur" iar pentru ionii d^5- d^9, aşa după cum se poate vedea din tabel, în mărirea lui.

Exemple de ioni complecşi de spin înalt:

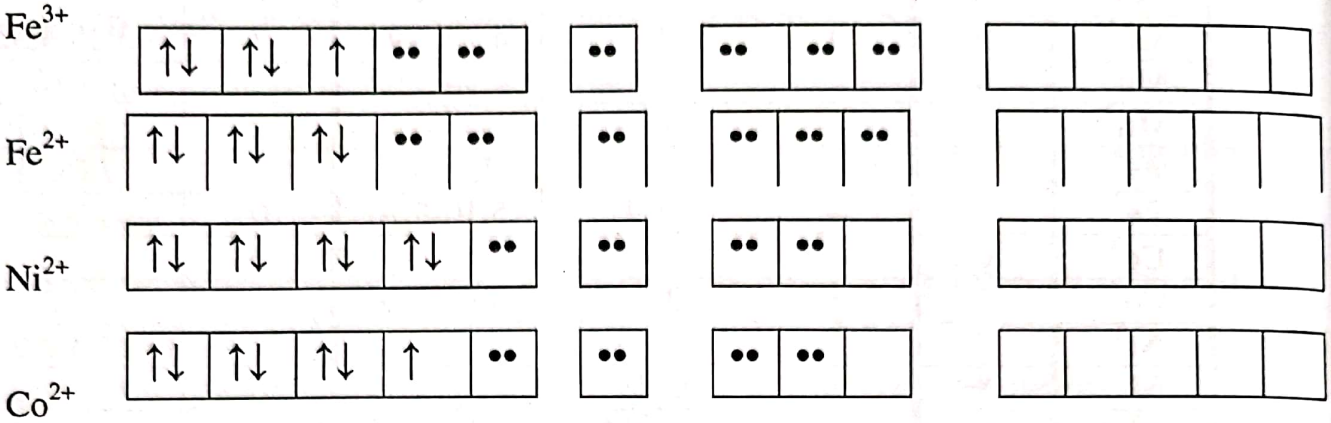
$[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[NiCl_4]^{2-}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ care corespund atomilor centrali cu structura electronică exterioară:



Liganzii F^-, Cl^-, H_2O creează câmp slab şi din această cauză cei cinci respectiv şase electroni din $3d^5$, $3d^6$ ai ionilor Fe^{3+} şi Fe^{2+} rămân necuplaţi.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple de ioni complecşi de spin jos: $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Co(CN)_4]^{2-}$ cu structurile electronice exterioară a atomilor centrali:



În cazul când, câmpul creat de liganzi este mare cum este CN^-, electronii impari din structura exterioară ai atomilor centrali se cuplează.

Proprietăţile magnetice ale unor complecşi în stare solidă sunt diferite faţă de cele ale acestora în soluţie. De exemplu unii complecşi ai Ni(II) care sunt diamagnetici în stare solidă, devin paramagnetici prin dizolvare, cauzele acestui fenomen fiind diverse. Una dintre acestea ar putea fi transformarea complecşilor de spin jos cu structură plan-pătrată (dsp^2), în stare solidă, în complecşi cu simetrie tetraedrică (sp^3), cu spin înalt, în soluţie.

În solvenţi donori prin coordinarea moleculelor de solvent se obţin simetrii octaedrice dezordonate.

O altă cauză ar fi polimerizarea câtorva molecule plan pătratice în solvenţi astfel încât să rezulte o simetrie octaedrică a atomului central. În acest mod complecşii de Ni^{2+} devin paramagnetici în soluţie. Echilibrul diamagnetic↔ paramagnetic depinde deci de :

- structura ligandului (chelatic),
- solvent,
- anionii prezenţi în soluţie,
- diferenţa de energie dintre configuraţiile electronice de spin înalt şi de spin jos,
- temperatura.

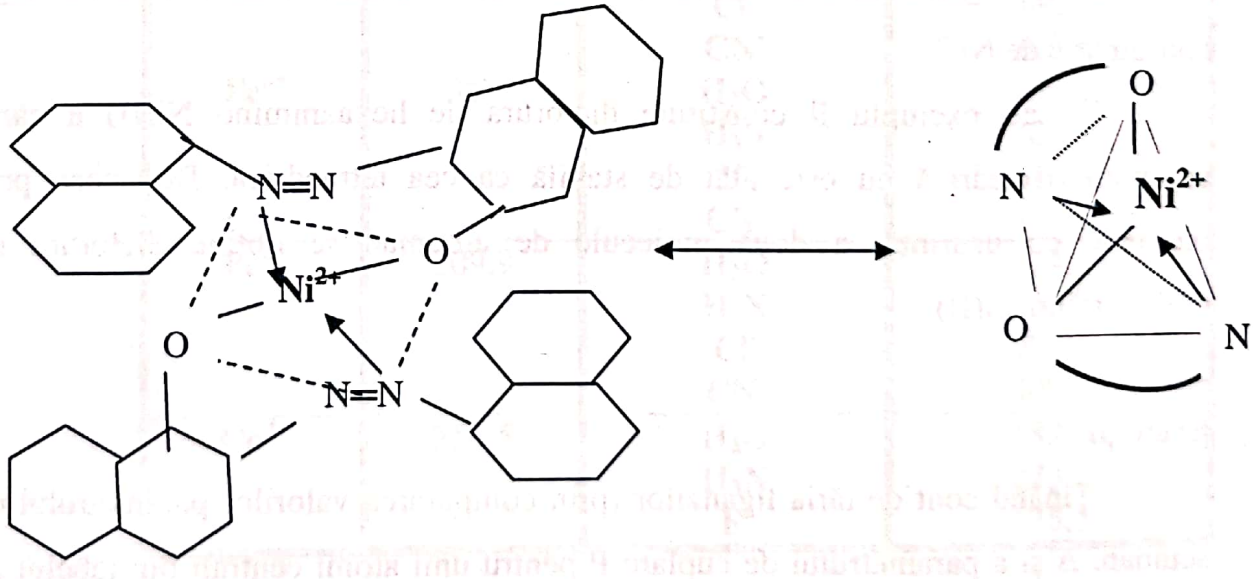
Scanned with OKEN Scanner

Temperatura poate modifica configuraţia electronică şi implicit proprietăţile magnetice. Acest lucru se poate întâlnii la următorii atomi centrali cu simetrie octaedrică:

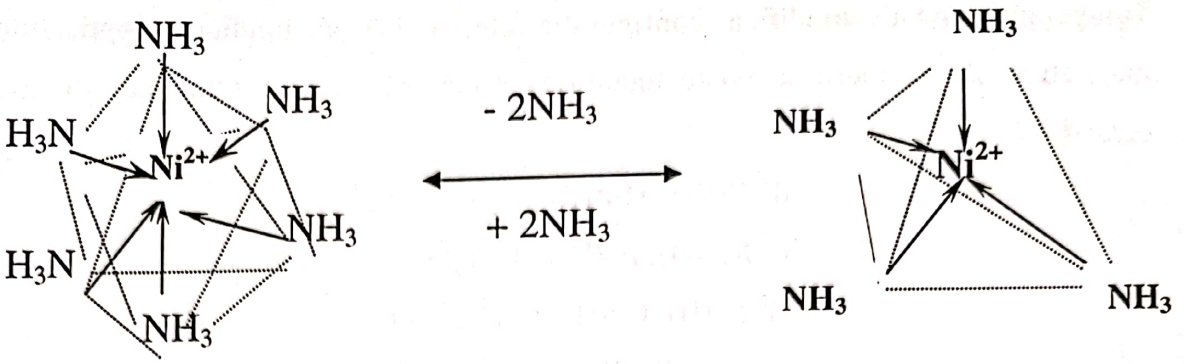
$$d^4 \text{ Cr(II), Mn(III)} : t_{2g}^3 e_g^1 \leftrightarrow t_{2g}^4$$
$$d^5 \text{ Mn(II), Fe(III)} : t_{2g}^3 e_g^2 \leftrightarrow t_{2g}^5$$
$$d^6 \text{ Fe(II), Co(III)} : t_{2g}^4 e_g^2 \leftrightarrow t_{2g}^6$$
$$d^7 \qquad \text{Co(II)} : t_{2g}^5 e_g^2 \leftrightarrow t_{2g}^6 e_g^1$$

Mai există o cauză a modificării momentului magnetic şi aceasta este stabilitatea sterică. Astfel în unele cazuri stabilitatea sterică învinge stabilitatea energetică.

De exemplu, un colorant azoic ce poate forma "complecşi interni" în raport de coordinare 1:2 ar trebui să formeze un compus coordinativ cu structură plan pătrată, aceasta fiind favorizată energetic, dar datorită împiedicărilor sterice orientarea spaţială a moleculei este tetraedrică.

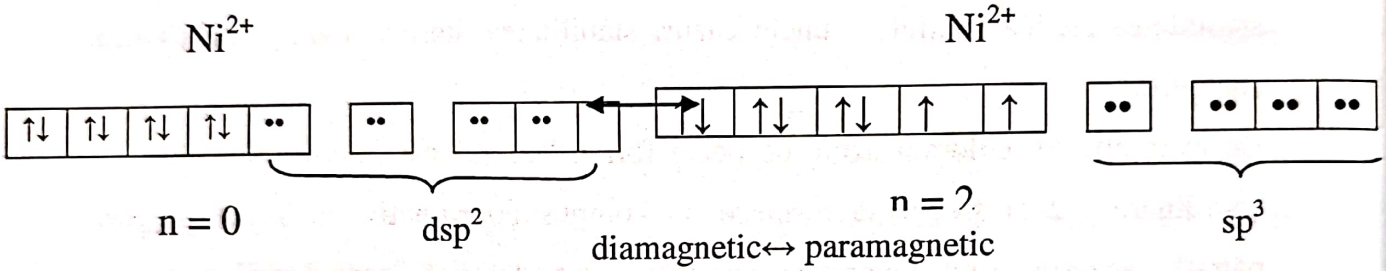


Scanned with OKEN Scanner



structură octaedrică ↔ structură tetraedrică

$sp^3d^2 \leftrightarrow sp^3$



diamagnetic↔ paramagnetic

Pentru simplificarea reprezentării structurii tetraedrice au fost indicaţi numai atomii ligandului celor două molecule ale colorantului azoic care se leagă coordinativ de Ni^{2+}.

Un alt exemplu îl constituie diclorura de hexaammino Ni(II) a cărei structură octaedrică nu este atât de stabilă ca cea tetraedrică. De aceea prin pierdere, cu uşurinţă, a două molecule de amoniac se obţine diclorura de tetraammino Ni(II).

Exerciţii:

Ţinând cont de tăria liganzilor (prin compararea valorilor parametrului de scindare Δ şi a parametrului de cuplare P pentru unii atomi centrali din tabelul de mai jos) să se efectueze următoarele exerciţii :

1. Să se calculeze valoarea momentului magnetic de "spin pur "pentru următorii compuşi coordinativi:

Scanned with OKEN Scanner

$[Fe(NH_3)_6]Cl_2$, $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_2$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$, $K_3[Fe(CN)_6]$.

2. Se dau următoarele combinaţii complexe : $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $Na_3[Mn(CN)_6]$, $K_4[FeF_6]$, $[Ni(CO)_4]$, $K_3[CrF_6]$, $[V(NH_3)_6]Cl_3$. Calculaţi valoarea momentului magnetic de "spin pur" pentru fiecare compus de coordinaţie.

3. Calculaţi valoarea momentului magnetic de "spin pur "pentru următoarele combinaţii complexe:

$K_4[Mn(CN)_6]$, $Na_3[FeF_6]$, $[Ni(CO)_4]$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(NH_3)_6]I_3$, $K_4[Mn(CN)_6]$, $K_3[CoF_6]$.

Tabelul 6.5.

Valorilor parametrului de scindare Δ şi a parametrului de cuplare P pentru unii atomi centrali din seria 3d

Atomul central	P(Kj/mol)	Ligandul	Δ(Kj/mol)
Cr^{2+}	280,4	H_2O	165,8
		H_3N	205,2
Mn^{2+}	304,2	H_2O	101,4
		Cl^-	89,5
		CN^-	308,9
Fe^{3+}	357	H_2O	163,4
		H_3N	202,8
		F^-	140,8
		CN^-	417,6
Fe^{2+}	209,9	H_2O	124,1
		H_3N	153,9
		Cl^-	99,01
		CN^-	403,2
Co^{3+}	250,5	H_2O	182,0
		H_3N	273,2
		F^-	125,5

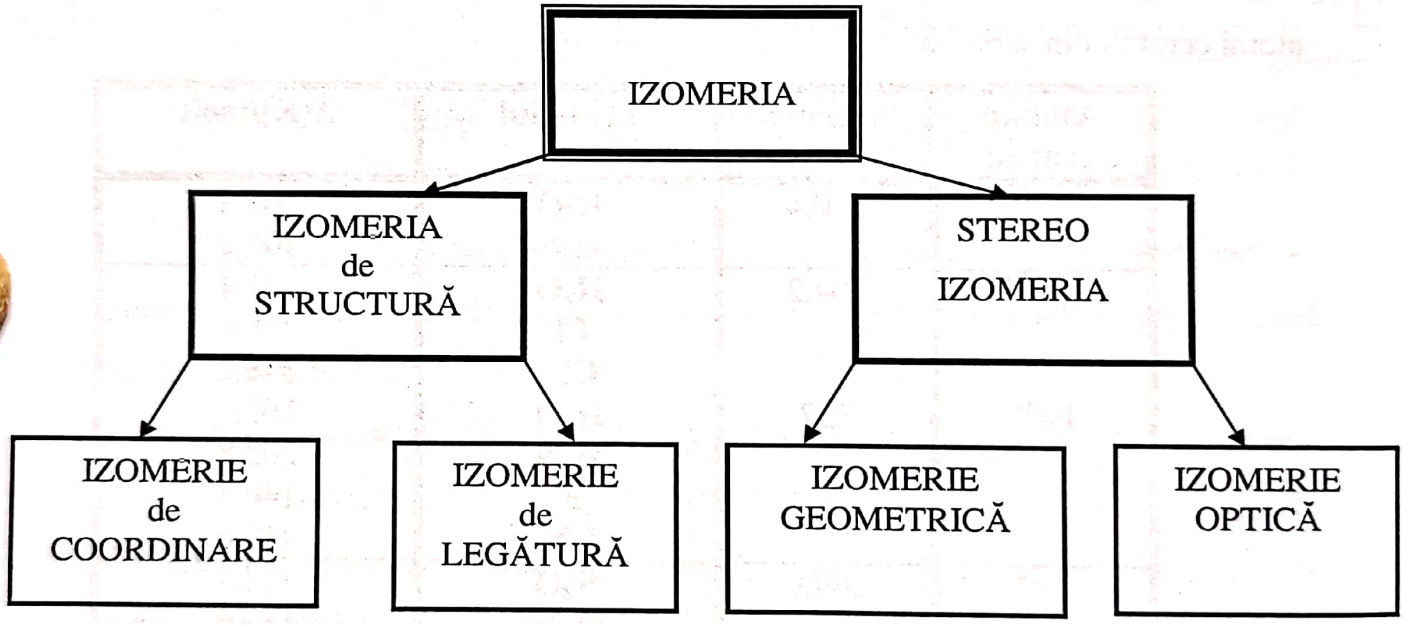
Scanned with OKEN Scanner

7.Izomeria compuşilor coordinativi

Când două sau mai multe specii de complecşi au aceeaşi formulă brută dar proprietăţi diferite acestea se numesc *izomeri*. Combinaţiile complexe izomere au aceeaşi compoziţie chimică, dar structuri diferite. Acestea nu sunt numai forme cristaline diferite ale aceleiaşi substanţe, deoarece diferenţa în structură este, de obicei, menţinută şi în soluţie.

Este important de ştiut faptul că proprietatea de a se prezenta în mai multe modificaţii izomere se întâlneşte, în general, la combinaţiile complexe "stabile" din punct de vedere cinetic, combinaţiile complexe labile din acest punct de vedere rearanjându-se relativ uşor, pentru a forma numai izomerul cel mai stabil.

Izomeri poate fi de mai multe feluri, clasificându-se astfel:



Complecşii încadraţi în primul tip de izomerie prezintă izomerii specifice compuşilor de coordinaţie. Stereoizomeria este întâlnită şi la alte combinaţii chimice.

7.1. Izomeria de structură

7.1.1. Izomeria de coordinare

Acest tip de izomerie apare la combinaţiile în care atât anionul cât şi cationul sunt ioni complecşi şi este determinată de repartizarea liganzilor în cele două sfere

Scanned with OKEN Scanner

de coordinaţie (de unde vine şi denumirea).Se cunosc mulţi astfel de izomeri dintre care pot fi menţionaţi câţiva:

$[Co(en)_3][Cr(ox)_3]$ tris-(oxalato)-cromat(III) de tris-(etilendiamino) Co(III)

$[Cr(en)_3][Co(ox)_3]$ tris-(oxalato)-cobaltat(III) de tris-(etilendiamino) Cr(III)

$[Cr(NH_3)_5SO_4]Br$ bromura de sulfato pentaammino Cr(III)

$[Cr(NH_3)_5Br]\ SO_4$ sulfatul de bromo pentaammino Cr(III)

Tot în această clasă se încadrează şi următorii complecşi:

$[Co(en)_2(NCS)_2]Cl$, $[Co(en)_2(NCS)Cl]NCS$, $[Pt(NH_3)_3Br]NO_2$, $[Pt(NH_3)_3NO_2]Br$, $[Cr(NH_3)_6][Cr(NCS)_6]$, $[Cr(NH_3)_4(NCS)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$, $[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$ $[Pt(NH_3)_4Cl_2][PtCl_4]$

Izomerii de hidratare se deosebesc prin raportul dintre numărul de molecule de apă din sfera de coordinare şi cea de hidratare. În tabelul de mai jos sunt redate câteva exemple:

Compusul	Izomeri	Culoarea
$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	violet
	$[Cr(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$	albastru-verde
	$[Cr(H_2O)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$	verde
$CoCl_3 \cdot 6H_2O$	$[Co(H_2O)_6]Cl_3$	roz
	$[Co(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$	violet
	$[Co(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$	albastru

Aceşti compuşi au proprietăţi fizice şi chimice diferite.

Cernaev şi Rubinstein prezintă un caz asemănător de izomerie, în cazul inui compus de coordinaţie în care solventul este piridina (Py): $[Pt(en)Py_2Cl_2]Cl_2$ şi $[Pt(en)\ Cl_4] \cdot Py$

Din exemplele date se poate observa că acest tip de izomerie se poate datora :

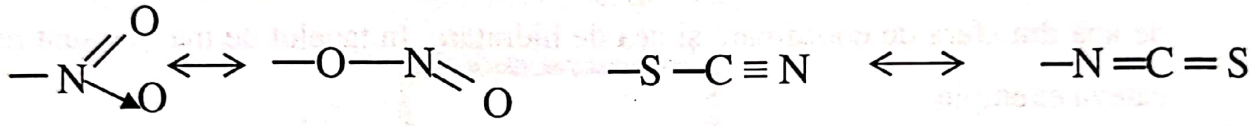
- Prezenţei a doi generatori de complecşi diferiţi
- Doi generatori identici
- Un metal aflat în două stări de oxidare diferite.

Scanned with OKEN Scanner

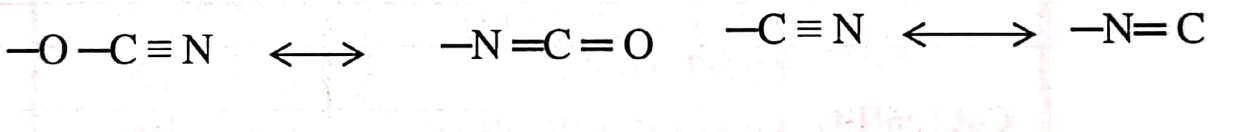
- Proprietăţii unor complecşi de a forma ioni diferiţi în soluţie (*izomerie de ionizare*)
- Modului diferit de legare al moleculelor de apă care intră în compoziţia complexului (*izomerie de hidratare sau de solvatare).*

7.1.2. Izomeria de legătură

Compuşii care conţin în sfera de coordinare liganzi monodentaţi bifuncţionali, cum ar fi: NO_2^-, SCN^-, $SeCN^-$, OCN^- prezintă izomerie de legătură. Aceşti liganzi pot funcţiona ca donori prin unul sau altul din atomii donori din constituţia lor (la NO_2, donorul poate fi N sau O; la SCN^- sau $SeCN^-$ donorul poate fi S, respectiv Se sau N).



nitro nitrito tiocianat izotiocianat



nitril izonitril cianat izocianat

selenocianat izoselenocianat

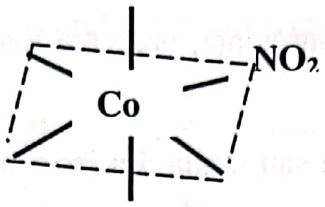
Exemplu:

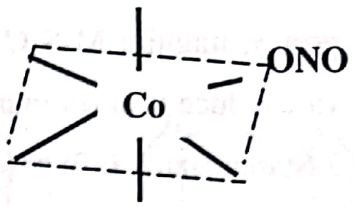
- - clorura de tetraamminocloro<u>nitro</u> cobalt(III) $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]Cl$ galbenă

- clorura de tetraamminocloro<u>nitrito</u> cobalt(III) $[Co(NH_3)_4(ONO)Cl]Cl$ roşie

reprezentarea spaţială a acestora este redată mai jos:

Scanned with OKEN Scanner





Cele două posibilităţi de legare al NO_2^- se realizează în funcţie de volumul celorlalţi liganzi astfel:

- prin oxigen când ceilalţi liganzi sunt voluminoşi, de exemplu amine substituite, care produc împiedicări sterice mari;
- prin azot, atunci când liganzii au un volum redus.

Izomerul nitrito se formează în cazul compuşilor de coordinaţie în care liganzii neutri prezintă o tendinţă de a forma legături л.

- În cazul compuşilor coordinativi cu ligabdul anionic (SCN^-), factorii ce determină modul de legare a acestuia de ionul metalic central sunt:

1. natura ionului metalic central,
2. caracteristicile sterice şi electronice ale celorlalţi liganzi,
3. starea fizică a combinaţiei complexe,
4. mecanismul reacţiei de obţinere a combinaţiei complexe, solventul folosit drept mediu de reacţie,
5. natura ionului necoordinat.

1.Când unicul ligand este (SCN^-),coordinarea metal – ligand se va face pe baza preferinţelor acizilor pentru bazele de aceeaşi clasă astfel:

- prin *S*, când acizii slabi (metalelor grele) preferă bazele slabe.
- prin *N* în cazul în care acizii tari preferă bazele tari.

2. Atunci când în compusul de coordinaţie există liganzi ce pot forma legături л, este favorizată legarea prin *N* de ionul metalic central (de ex. în cazul fosfinelor). Se poate spune deci, că prezenţa unui ligand л acceptor are drept urmare scăderea densităţii electronice pe metal, deci transformarea lui din acid de clasă b înacid de clasă a, la fel ca *N* , pe care-l preferă în acestă situaţie.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul coordinării prin *N*, unghiul M-N-C este de 180^0, iar în cazul coordinării prin *S*, unghiul M-S-C este de 100^0. În consecinţă, prezenţa liganzilor voluminoşi va conduce la coordinarea prin *N*.

3.Starea fizică influenţează prezenţa unuia sau altuia din izomeri.. De exemplu, în compusul $[Mn(CO)_5SCN]$, în soluţie de acetonă s-a pus în evidenţă legătura M-N, iar în stare solidă legătura M-S.

4. În unele cazuri solventul joacă un rol important în formarea izomerilor de legătură, astfel:

- solvenţii ce au constantă dielectrică mare favorizează realizarea legăturii M- SCN,
- solvenţii care au constanta dielectrică mică favorizează realizarea legăturii M-NCS.

5.Uneori, în anumiţi compuşi coordinativi, ionul necoordinat poate influenţa legareea ligandului prin N sau S de ionul central. De exemplu, dacă contraionul necoordinat este voluminos, coordinarea se va face prin *N,* în caz contrar, lrgătura se realizează prin *S*. Este şi cazul următorului compus : $(Cat)_3[Co(CN)_5(CNS)]$. Prin "Cat" s-a notat cationul. Dacă acesta , este : K^+, atunci Co se va lega de *S,* iar dacă acesta , este $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]^+$, atunci Co se va lega prin *N,* deoarece contraionul este voluminos

7.2. Stereoizomeria

În cazul acestei izomerii , aranjamentul spaţial al atomilor diferă în jurul legăturii rigide din complex.

7.2.1. Izomeria geometrică

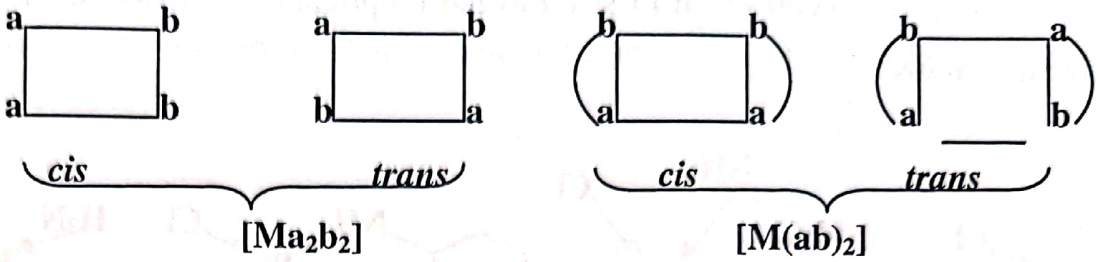
Se vor discuta izomeriile geometrice a compuşilor de coordinaţie plan pătratici şi octaedrici.

Compuşii coordinativi plan - pătratici

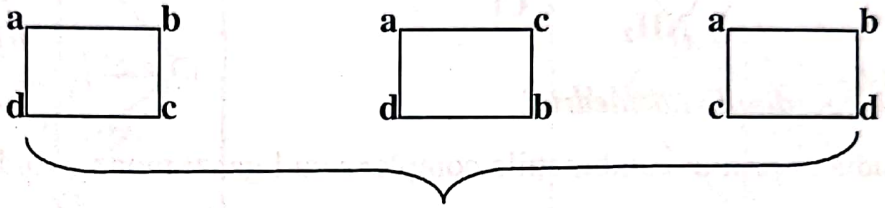
Se pot simboliza $[Ma_2b_2]$, $[M(ab)_2]$ şi [Mabcd] complecşii reprezentativi pentru această categorie. Cu a, b s-au notat liganzii monodentaţi pentru primul caz, pentru de-al doilea complex ab simbolizează un ligand bidentat nesimetric, iar pentru ultimul caz, a, b, c, d, sunt liganzi monodentaţi.

Scanned with OKEN Scanner

Se pot atribui următoarele structuri combinaţiilor de mai sus:



$[Ma_2b_2]$ $[M(ab)_2]$



[Mabcd]

Se observă că odată cu creşterea diversităţii liganzilor creşte şi numărul izomerilor. Au fost puşi în evidenţă o serie de compuşi de coordinaţie plan - pătratici, ce prezintă izomeri de forma celor menţionaţi mai sus:

$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$; $[Pt(py)_2Cl_2]$; $[Pt(py)_2(NH3)_2]^{2+}$; $[Pt(OCOCH_2NH_2)_2]$; $[Pt(S_2O_3)_2]^{2-}$; $[Pt(NH_2OH)(py)NH_3(NO_2)]$; $[Pt(py)NH_3ClBr]$;

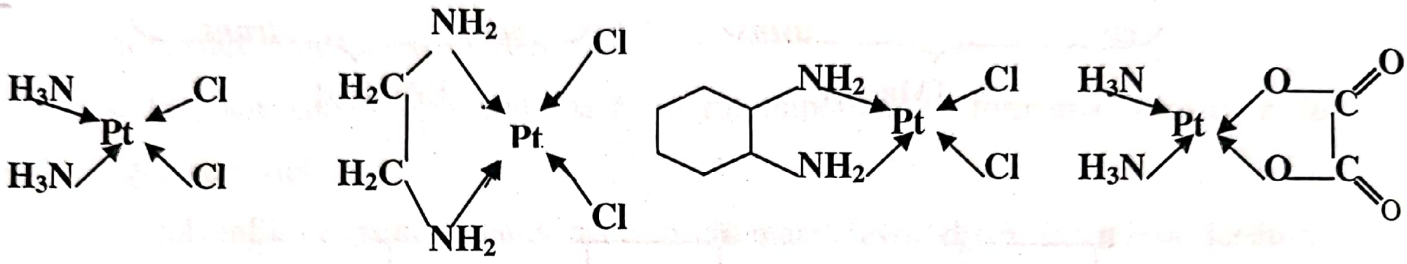
O importanţă deosebită în practică a izomerilor complecşilor o constituie compuşii cu Pt şi Pd. Izomerii ***cis*** ai acestora sunt relevanţi în acest sens prezentând activitate antitumorală. În 1969 izomerul cis-$[Pt\text{-}(NH_3)_2Cl_2]$ (de culoare galbenă) a fost sintetizat de un grup de cercetători de la Universitatea din statul Michigan.

Este important de menţionat faptul că izomerul ***trans*** (de culoare galben deschis) nu prezintă această proprietate, este necesară deci, o atenţie foarte mare în obţinerea formei ***cis*** pentru folosirea sa în tratamentele anticancerigene. Celulele cancerigene se multiplică foarte rapid, deoarece acest fenomen este incontrolabil. Izomerii ***cis*** ai platinei sunt folosiţi drept inhibitori în divizarea celulelor cancerigene. Acest lucru este explicat prin pierderea liganzilor adiacenţi ai

Scanned with OKEN Scanner

complecşilor ***cis*** şi formarea de noi legături covalent coordinative cu părţile adiacente ale moleculelor de AND.

Câţiva izomeri cis ai Pt şi Pd având proprietăţile mai sus menţionate sunt redaţi mai jos:

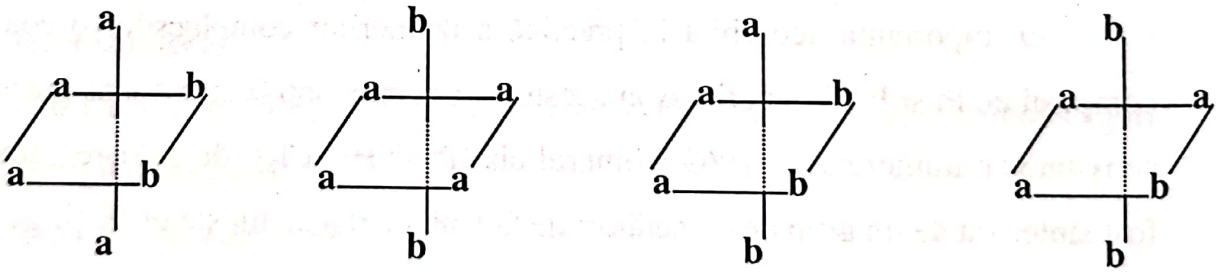


Compuşii coordinativi octaedrici

Se vor studia în primul combinaţiile complexe cu liganzi mono şi bidentaţi care se pot întâlni mai frecvent la tetraamine, pentamine şi hexamine. Forma generală este redată mai jos:

- $[Ma_2b_4]$, $[Ma_3b_3]$, $[Ma_4b_2]$, $[Ma_2b_2c_2]$, unde a, b şi c sunt ***monodentaţi,*** a este o amină, b, c sunt radicali acizi sau molecule neutre. În funcţie de formula complexului avem două două denumiri: ***cis*** şi ***trans*** pentru: $[Ma_2b_4]$ şi $[Ma_4b_2]$ iar pentru $[Ma_3b_3]$, ***facial (1,2,3)*** şi ***meridial (1,2,4)***

Reprezentarea spaţială a izomerilor acestor compuşi este următoarea:

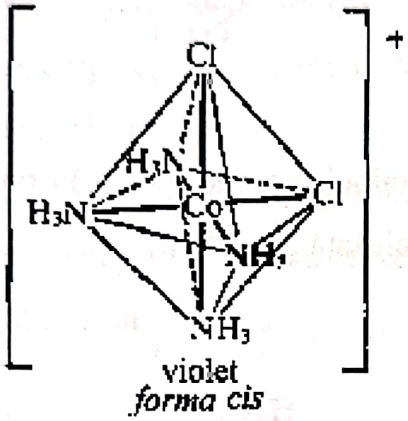


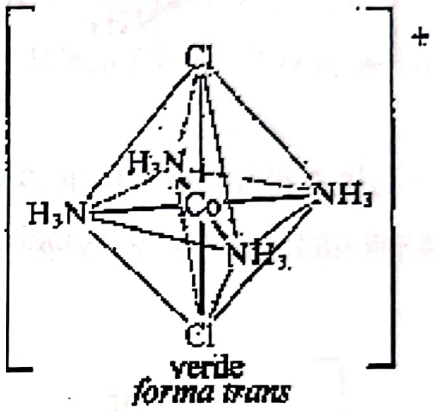
cis *tran* *facial (1,2,3)* *meridial*

Scanned with OKEN Scanner

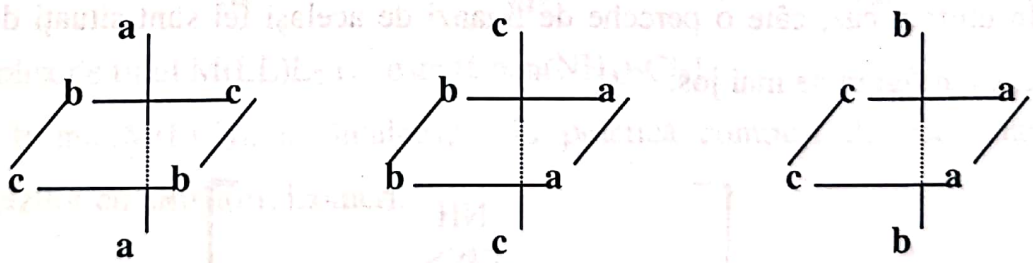
Câţiva compuşi ce prezintă izomerii simbolizaţi mai sus, sunt redaţi în continuare: $[Ru(H_2O)_3Cl_3]$, $[Ir(H_2O)_3Cl_3]$, $[Pt(H_2O)_3Br_3]^+$, $[Pt(NH_3)_3I_3]^+$, $[Rh(CH_3CN)_3Cl_3]$, $[Co(NH_3(NO_2)_3]$

Pentru structura de tipul $[Ma_4b_2]$, un exemplu îl constituie $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$


violet
forma cis

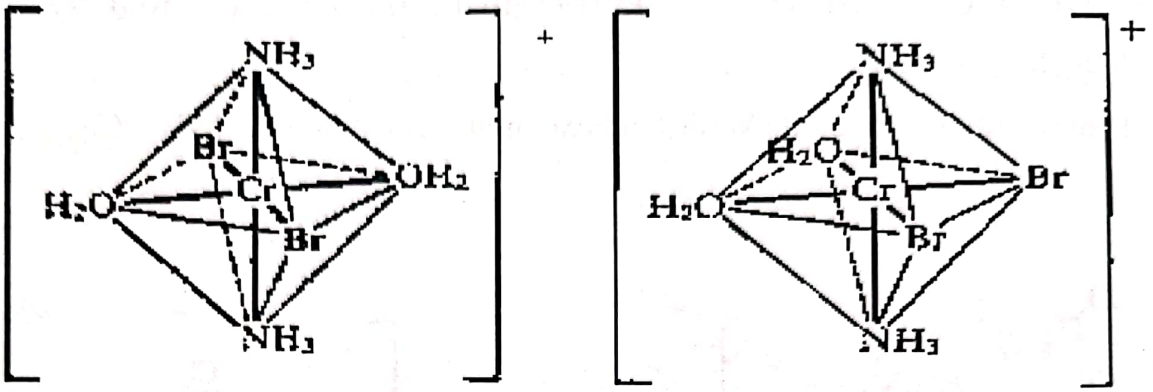

verde
forma trans

Pentru complecşii de formulă generală $[Ma_2b_2c_2]$, există o varietate de izomeri geometrici diferiţi. Oricare din perechile de liganzi pot exista în poziţia ***trans*** , iar celelalte două perechi pot fi în poziţia ***cis*** sau ***trans*** una faţă de cealaltă, astfel:

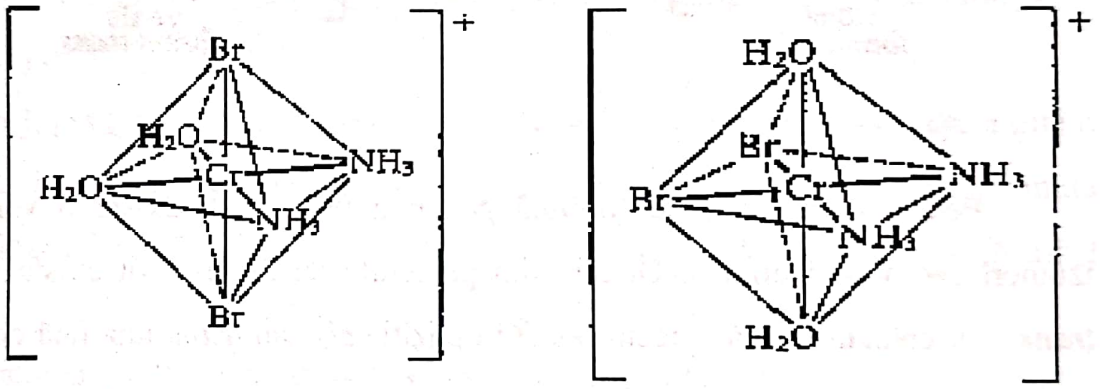


Se poate exemplifica acest lucru pentru complexul: $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_2(Br)_2]^+$ Moleculele de amoniac se situează în poziţia ***trans*** faţă de planul în care moleculele de apă şi anionii bromură sunt situaţi în poziţii ***cis*** sau ***trans***.

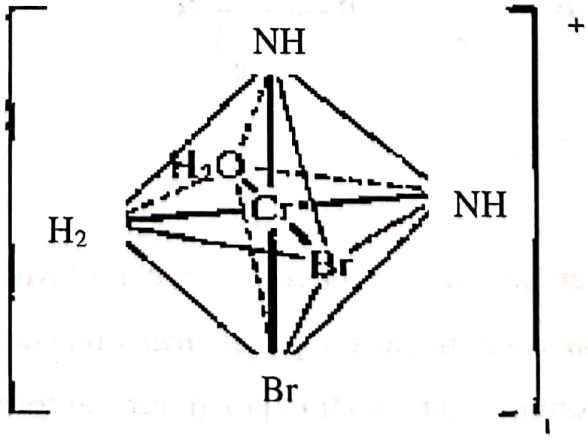
Scanned with OKEN Scanner



În acelaşi mod, moleculele de apă sau de anioni bromură pot fi în poziţia ***trans*** în timp ce, ceilalţi liganzi sunt în poziţia **cis** unii faţă de ceilalţi.



În ultimul caz, câte o pereche de liganzi de acelaşi fel sunt situaţi de aceeaşi parte, ca în figura de mai jos:



Scanned with OKEN Scanner

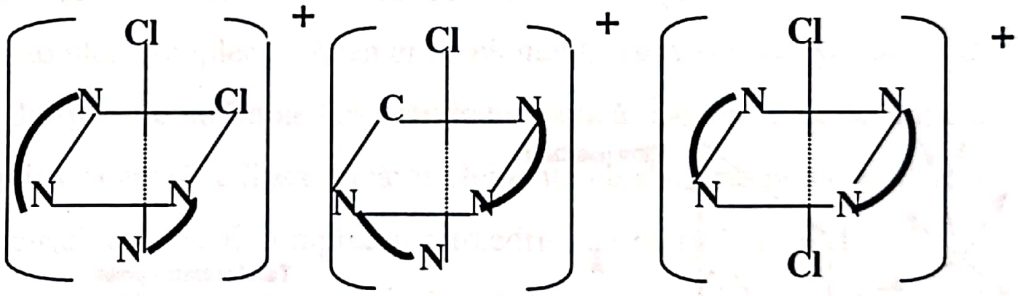
- În cazul complecşilor cu ***liganzi bidentaţi*** notând cu:

- (LL) o amină bidentată
- $L^{'}$, $L^{''}$, liganzi monodentaţi
- $LL^{'}$, un ligand bidentat nesimetric coordinat prin atomi diferiţi, spre exemplu aminoacizii,

se pot scrie următoarele formule generale: $M(LL)_2L^{'}_2$, $M(LL)L_2^{'}L_2^{''}$ şi $M(LL')_3$ există două forme de aranjament spaţial, ***cis*** şi ***trans***, ca în figura de mai jos:

a) Complecşi de forma $M(LL)_2L^{'}_2$ sunt : $[Coen_2Cl_2]^+$, $[Coen_2(NH_3)_2]^{3+}$, $[Coen_2(H_2O)_2]^{3+}$,

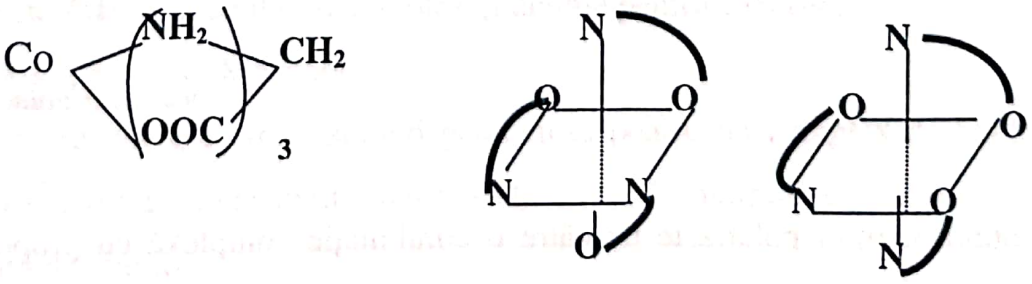
Sunt redaţi mai jos izomerii ***cis*** şi ***trans*** ai complexului $[Co(en)_2Cl_2]^+$. Pentru simplificare, s-au reprezentat numai atomii de azot de la etilendiamina, iar ionul central s-a omis.



cis ***cis*** ***trans***

b) Complex de tipul $M(LL)L_2^{'}L_2^{''}$ este $[Coen(NH_3)_2Cl_2]$,

c) Sub forma $M(LL')_3$, se întâlnesc , în practică compuşi de coordinaţie ai aminoacizilor cu următorii izomeri:



Scanned with OKEN Scanner

7.2.2. Izomeria optică

La începutul secolului al –XIX-lea a fost descoperită proprietatea plăcilor de cuarţ cristalin de a roti planul luminii polarizate. Ulterior acest fenomen a fost observat şi la alte substanţe cristaline cum ar fi: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ sau $NaClO_3$. În cazul acestor substanţe s-a constatat că această proprietate dispare prin dizolvare sau prin topire, ceea ce ne indică faptul că rotirea planului luminii polarizate se datorează modului de aranjare al unităţilor structurale în reţeaua cristalină a substanţelor respective.

Pasteur a demonstrat că există substanţe care datorită asimetriei moleculare prezintă această proprietate, de rotire a planului luminii polarizate şi în soluţie. În figura 7.1.este redat modul de rotire al luminii polarizate de către un compus chimic cu proprietăţi polarizante.

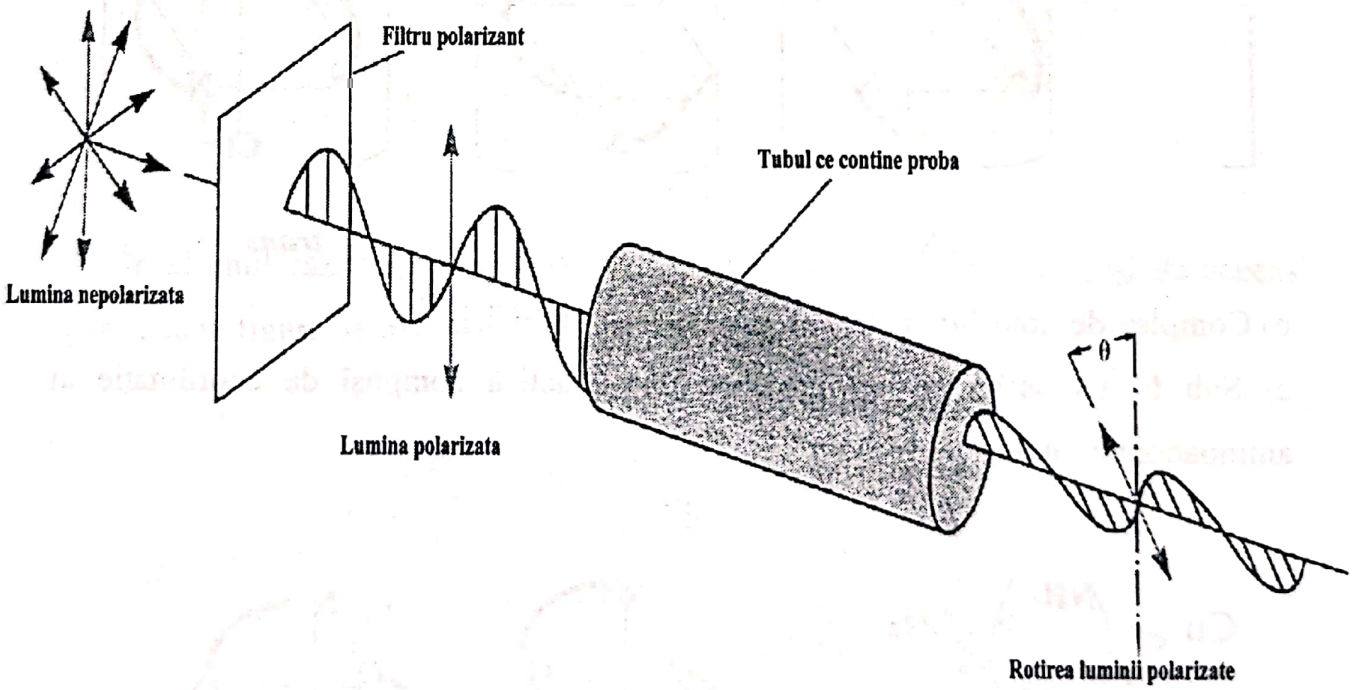


Fig.7.1.Rotirea luminii polarizate de către o combinaţie complexă cu proprietăţi optic active

Scanned with OKEN Scanner

La compuşii de coordinaţie izomeria optică poate apărea şi datorită liganzilor care sunt dispuşi în spaţiu asimetric.

Activitatea optică poate apărea la compuşii coordinativi datorită:

- aranjamentului geometric al grupului de liganzi în jurul generatorului de complex (efect configuraţional).
- asimetriei existente sau generate în ligand ca urmare a coordinării (efecte vicinale).
- proprietăţilor conformaţionale ale ligandului coordinat.

În funcţie de modul în care izomerii rotesc planul luminii polarizate putem deosebi doi antipozi optici sau enantiomeri.

Enantiomerul ce roteşte planul luminii polarizate spre dreapta se numeşte dextrogir (notat "+"), iar antipodul său levogir (notat "-").

Condiţia necesară şi suficientă ca o substanţă să prezinte activitate optică este lipsa acelor elemente de simetrie, care produc reflexie, oglindire în interiorul moleculelor sau ionilor complecşi. Asemenea elemente sunt *centrul* şi *planul de simetrie*. Axele de simetrie nu împiedică activitatea optică. Deoarece nu se impune ca activitatea optică să apară la lipsa oricăror elemente de simetrie la moleculele şi complecşii asimetrici, cum ar fi complecşii tetraedrici cu patru liganzi diferiţi, s-a obişnuit ca pentru complecşii enantiomeri să se folosească noţiunea de disimetrie sau chiralitate. O moleculă sau un complex disimetric, un chiral, are un enantiomer faţă de care se află ca obiectul faţă de imaginea lui în oglindă.

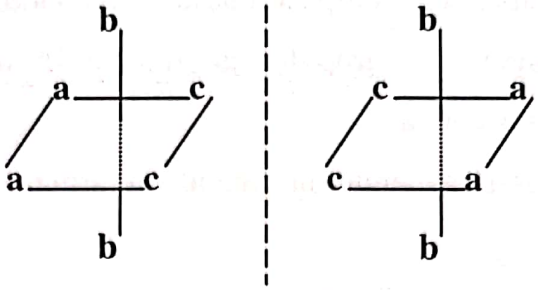
Izomerie optică pot prezenta complecşii tetracoordinaţi, plan-pătratici, dar cel mai des se întâlneşte la complecşii octaedrici.

Cu liganzii monodentaţi se prevăd forme chirale dacă liganzii de acelaşi fel nu sunt mai mult de doi în complex şi anume pentru cazurile:

$Ma_2b_2c_2$, Ma_2bcd, Mabcdef.

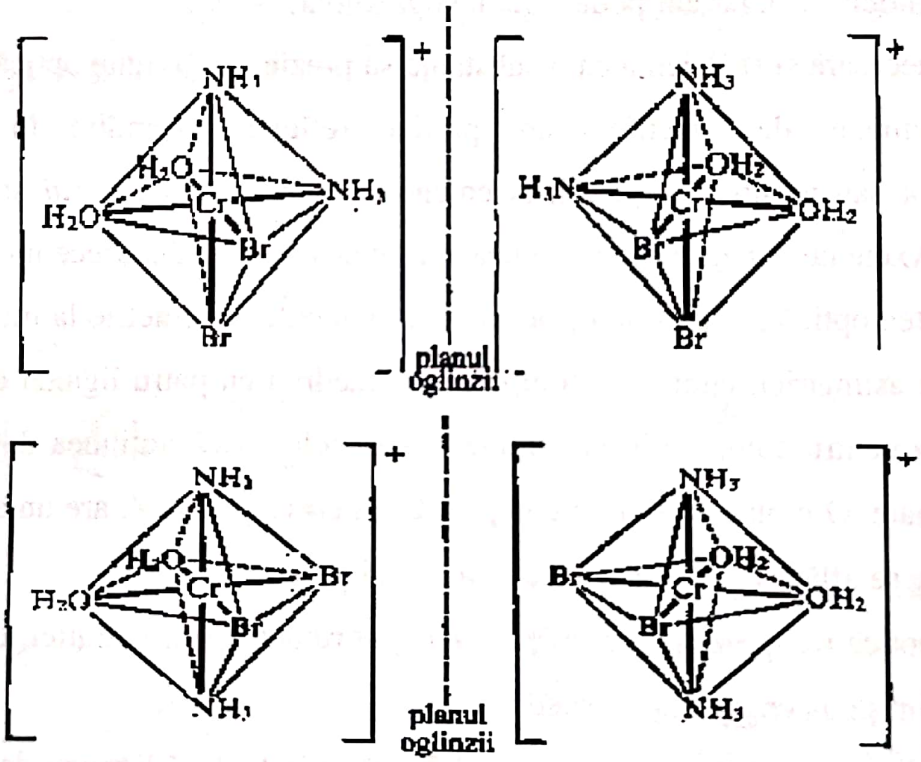
Se pot recunoaşte cinci izomeri geometrici pentru un complex de tipul: $Ma_2b_2c_2$. Dintre aceştia numai unul singur poate exista în antipozi optici şi anume cel din figura de mai jos.

Scanned with OKEN Scanner



Un exemplu de ion complex octaedric de forma: $Ma_2b_2c_2$ îl constituie $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_2(Br)_2]^+$

Acest complex prezintă izomerii cis de mai jos , care pot avea izomerii optici următori:



Exerciţii:

1. Să se reprezinte toţi izomerii posibili pentru :

- anionul complex, plan pătrat $[Pt(SCN)_2Cl_2]^{2-}$
- complexul octaedric $[Ni(en)_2(NO_2)_2]$

2. Scrieţi toţi izomerii posibili pentru :

- $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_2(F)_2]^+$

Scanned with OKEN Scanner

- $CoCl_3 \cdot 6H_2O$
- $[CoCl(NH_3)(en)_2]^+$

3. Să se reprezinte toţi izomerii posibili pentru :
- anionul complex, plan pătrat $[Pt(NO_2)_2Cl_2]^{2-}$
- complexul octaedric $[Co(acac)_2(NCSe)_2]$

8. Structuri ale coloranţilor azoici care formează complecşi cu ionii metalelor tranziţionale

8.1. Consideraţii generale

Coloranţii azoici care conţin grupele funcţionale: OH, COOH, NHR, NH_2, OCH_2COOH, şi în mai mică măsură CO şi SH, situate în anumite poziţii în moleculă, pot forma cu ionii metalelor cicluri stabile de cinci sau şase atomi, numite chelaţi sau combinaţii chelatice. Dacă grupele respective se află în poziţia orto faţă de o grupare azo sau azometinică, atunci în formarea ciclurilor participă şi aceste grupe. Există şi cazuri în care la formarea chelaţilor participă două grupe azo (farmozani).

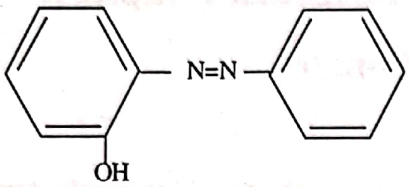
Stabilitatea chelaţilor este cu câteva ordine de mărime mai mare decât a complecşilor în care nu se realizează cicluri. Stabilitatea cea mai mare o au chelaţii cu cinci sau şase atomi. Inelele chelatice cu mai puţini atomi sunt foarte rare. În chimia azoderivaţilor este cunoscut un complex de Ni(II), format din diazoaminoderivaţi care conţin cicluri de patru atomi.

S-a constatat că proprietăţile donoare (de complexare) ale grupei azo sunt slabe. Capacitatea sa de a coordina cu ionii metalici a fost dedusă din faptul că în timp ce compuşii azoici care au o grupare hidroxil sau amino în poziţie orto faţă de o grupare azo, formează complecşi metalici, cei care au o grupare hidroxil sau amino în poziţie meta sau para nu se coordinează.

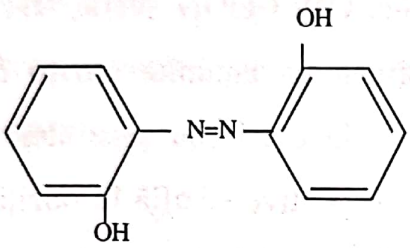
Faptul că în coordinare participă numai un atom de azot din gruparea azo, ce se leagă de ionul de metal şi care intră în componenţa nucleului chelatic cu şase atomi a fost confirmat prin determinări de structura cristalelor cu raze X asupra unor complecşi ai Cu(II) şi Cr(III) cu coloranţi azoici.

Scanned with OKEN Scanner

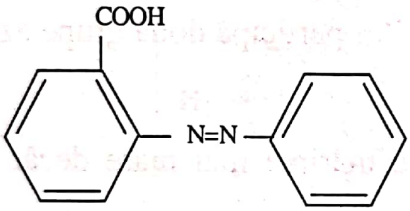
Dintre cei doi atomi de azot ai grupării azo, cel care este legat de radicalul mai nucleofil participă la coordinarea atomului de metal. Poziţiile grupărilor care formează chelaţi prin participarea la complexarea cationilor de metale sunt redate mai jos:



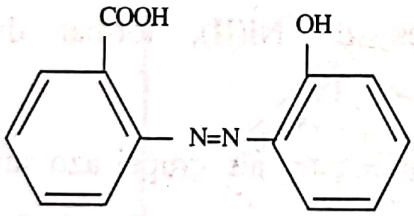
O grupare OH în poziţie orto faţă de gruparea azo



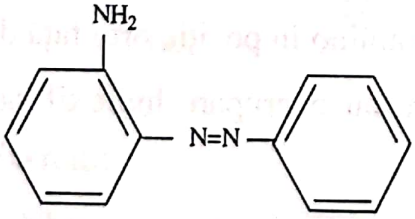
Două grupe OH în poziţie orto faţă de gruparea azo



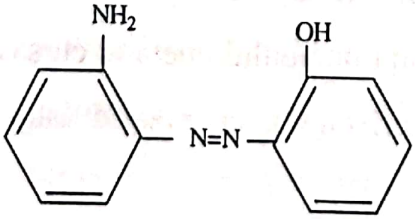
O grupare COOH în poziţie orto faţă de gruparea azo



O grupare COOH şi una OH în poziţie orto faţă de gruparea azo



O grupare NH_2 în poziţie orto faţă de gruparea azo

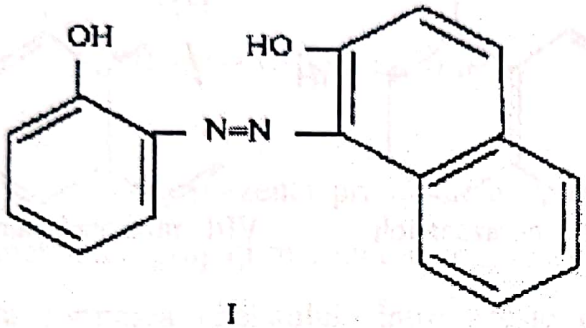


O grupare NH_2 şi una OH în poziţie orto faţă de gruparea azo

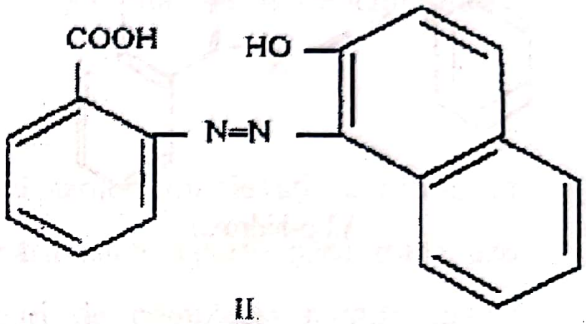
Scanned with OKEN Scanner

Din datele experimentale s-a constatat că există o anumită preferinţă pentru unii coloranţii azoici de a complexa mai uşor cu unii ioni ai metalelor tranziţionale.

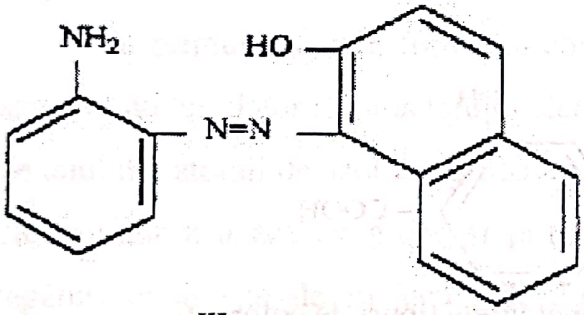
Prezentăm în continuare structuri care complexează mai uşor cu anumiţi cationi:



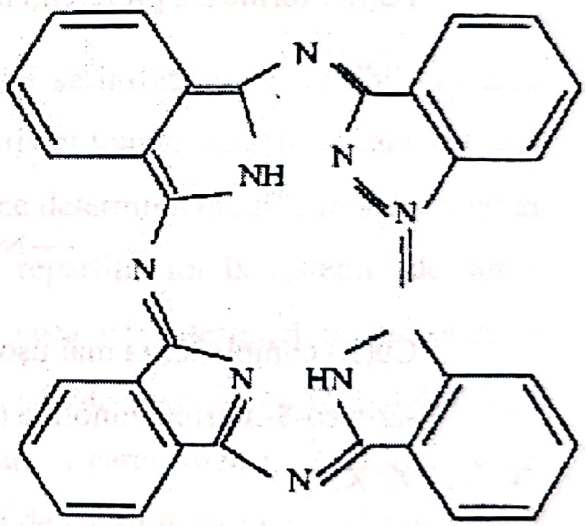
I



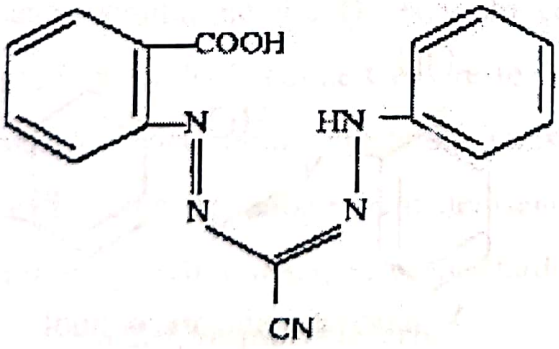
II



III



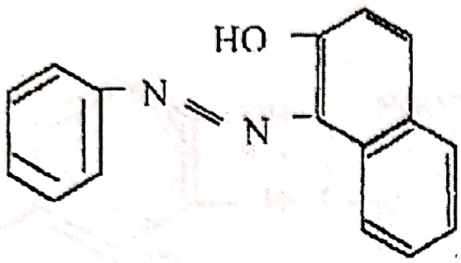
IV



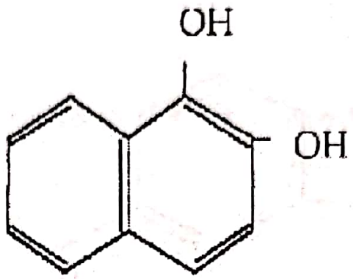
V

Scanned with OKEN Scanner

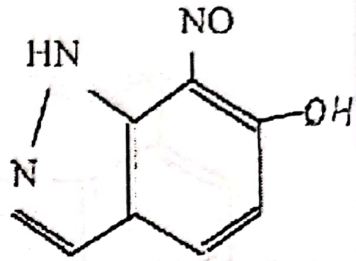
Coloranţi de tipul: o,o'-dihidroxiazo(I);o-carboxi-o'-hidroxiazo(II);o-amino-o'-hidroxiazo(III); ftalociamine(IV);farmozan(V) formează cu uşurinţă complecşi cu Cu(II), Cr(III), Co(II),Co(III).



VI o-hidroxo

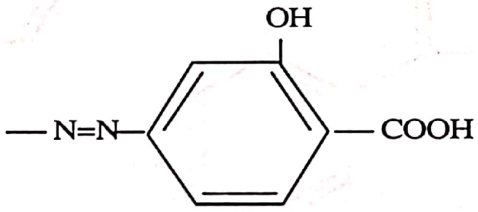


VII nitrazonaftoli



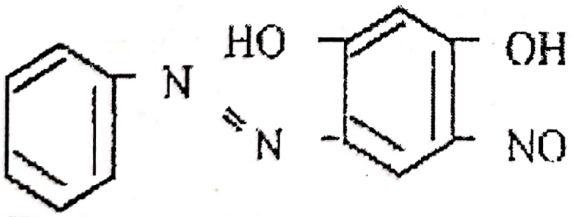
VIII nitrazohidroxinaftoli

Fe(III) formează preferenţial complecşi cu liganzi de tipul:

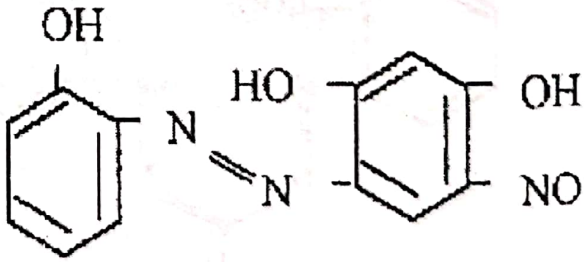


Cu(II) complexează mai uşor cu următoarele tipuri de coloranţi:

-arilazo-8-hidroxichinoline (XI), -arilazosaliciloldoxime (XII), I, II, III, IV, V, VI, IX, X.

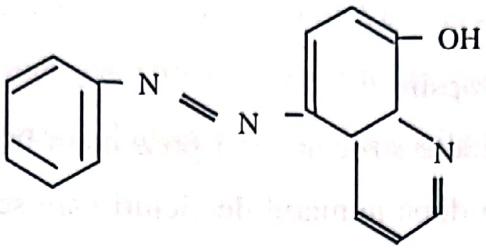


IX nitrozat arilazorezorcinol

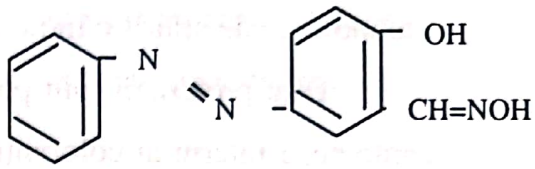


X nitrozat arilazorezorcinol

Scanned with OKEN Scanner



XII arilazosaliciloldoxime



XI arilazo-8-hidrohichinoline

Vom prezenta principalele tipuri de acizi azoici complexaţi cu cationi ai metalelor, grupaţi mai întâi pe principiul participării sau a neparticipării grupei azo la formarea chelatului. Între aceste două tipuri de complecşi numiţi *interni* respectiv *externi*, există diferenţe foarte mari.

În primul caz prin formarea complexului se influenţează sensibil culoarea azoderivatului, datorită caracterului electropozitiv al ionului metalului care se leagă de unul din atomii de azot din grupa azo, ceea ce determină modificarea distribuţiei electronilor π a acestei grupe şi prin aceasta repartiţia lor în sistemul de duble legături conjugate de molecule de colorant, ceea ce determină o micşorare a energiei necesare trecerii sistemului la o stare activă. Acest lucru se realizează cu radiaţii luminoase cu lungimi de undă mai mari, a cărei intensitate depinde şi de natura ionului metalic. De exemplu, complecşii de Cr au în toate cazurile o culoare mai închisă decât cei de Co. Creşte de asemenea stabilitatea chimică a grupei azo, ceea ce determină creşterea rezistenţei la lumină. La complecşii externi modificările de culoare sunt neînsemnate. Cresc totuşi unele rezistenţe la agenţi chimici şi se îmbunătăţesc proprietăţile de fixare pe suport textil.

8.2. Complecşi interni

În prezentarea complecşilor interni se ţine cont de mai multe criterii, cum ar fi :

- natura ionului de metal Cr(III), Co(II), Cu(II), etc.;
- numărul de cicluri care se realizează cu participarea unei singure molecule de colorant şi un ion de metal, aceasta depinzând de numărul de atomi donori ai

Scanned with OKEN Scanner

grupelor funcţionale a colorantului (bidentaţi care generează monocicluri, tridentaţi care generează tricicluri, etc.);

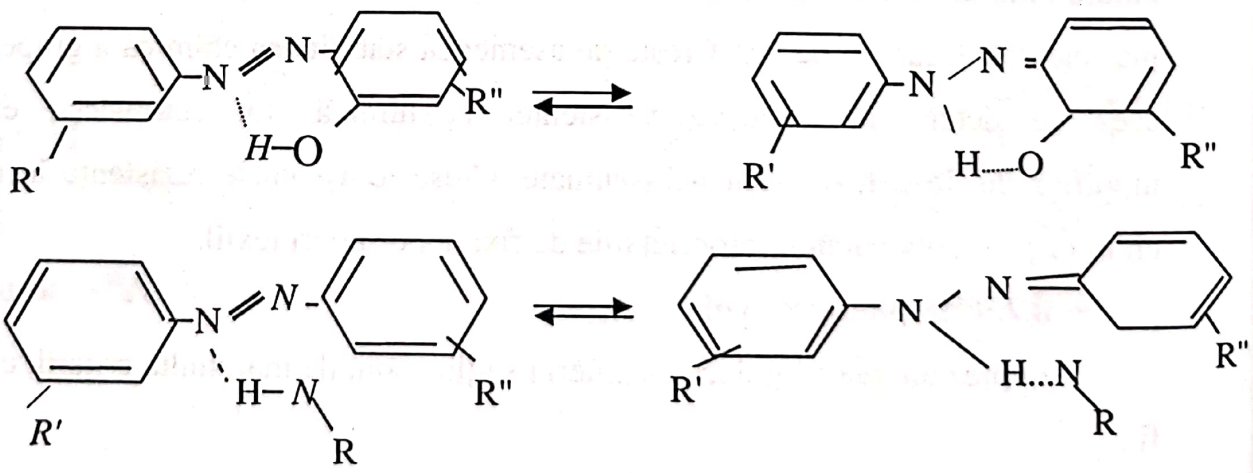
- tehnologia de aplicare în procesul de vopsire.

Este preferabil, din punct de vedere structural, să prezentăm în continuare complecşii interni ai coloranţilor azoici după numărul de cicluri care se realizează cu participarea unui ion de metal şi o moleculă de colorant.

8.2.1. Complecşi monociclici

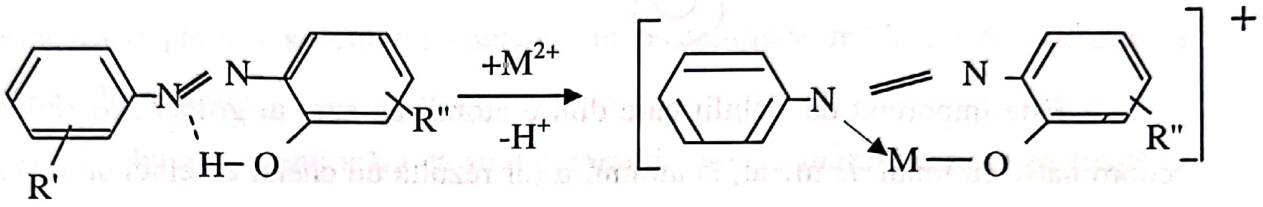
Toţi coloranţii azoici bidentaţi pot realiza monocicluri prin complexare cu ioni de metale.

Coloranţii azoici care participă la complexare conţin în molecula lor în poziţia orto faţă de grupa azo una din grupele OH, NH_2, NHR, COOH, sau în cazuri mai rare SH, CO, care prin eliminarea unui proton (de la OH, COOH, SH) formează o legătura cu ionul metalic sau pune în comun o pereche de electroni de la atomul de N sau O (de la NH_2, NHR, CO) cu ionul de metal, urmând ca a doua legătură cu acest ion să se realizeze prin punerea în comun a doi electroni de la atomul de azot din gruparea azo. Coloranţii organici participanţi la complexare se află în echilibru tautomer de structuri chinonhidrazonică, chinoniminhidrazonică cu formare de ciclu de şase atomi, datorită legăturii puternice de hidrogen, care se stabileşte între grupele hidroxi sau amino şi atomul de azot β al grupei azo:



Scanned with OKEN Scanner

Astfel de compuşi bidentaţi pot să formeze compuşi monociclici cu ioni de Cu(II), Ni(II), Co(II) şi alţii, nu însă cu cei de Cr(III). Acest lucru se realizează prin înlocuirea hidrogenului din ciclurile de mai sus. Legătura dintre ionul metalic şi atomul de azot β al grupei azo este o legătură coordinativă ca în cazul de mai jos:



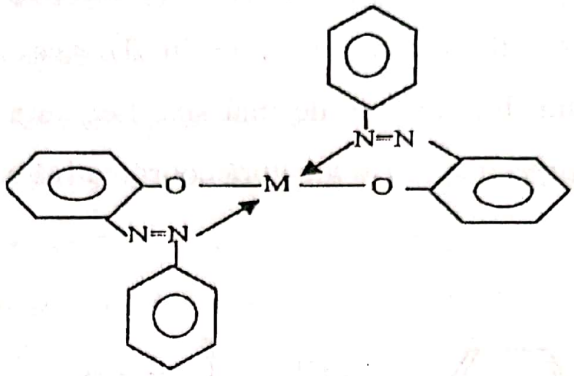
Ionul central îşi realizează în continuare numărul de coordinaţie caracteristic de 4 sau 6 (poate fi şi alt număr de coordinaţie în cazuri mult mai rare) prin reacţie cu o altă moleculă de colorant sau şi adiţie de molecule de apă şi de alti liganzi.

Stabilitatea unor astfel de complecşi este relativ mică în medii acide şi puternic alcaline în comparaţie cu complecşii proveniţi de la compuşii tridentaţi. (cu două cicluri alipite). Din această cauză compuşii respectivi sunt utilizabili în mică măsură, în special ca pigmenţi atunci când azocompusul iniţial nu are grupe sulfonice (solubilizante) în moleculă.

Compuşii orto-hidroxiazoici şi orto-aminoazoici formează cu ionii Cu(II) şi Ni(II) în medii slab acide complecşi cu stoechiometrie 1:2, adică complecşi în care un ion de metal cu număr de coordinaţie 4 interacţionează cu două molecule de colorant azoic.

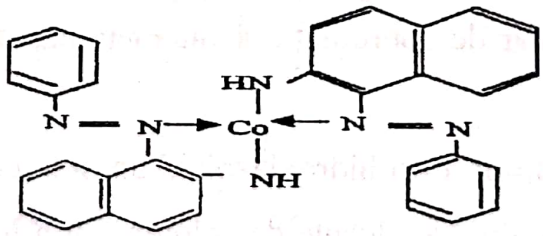
În cazul coloranţilor orto-hidroxiazoici, un ion de metal cu număr de coordinaţie 4 se leagă de două molecule de colorant, prin înlocuirea protonilor din grupările oxidril şi prin două legături coordinative, câte una prin atomul de azot β al grupei azo, ca în cazul de mai jos:

Scanned with OKEN Scanner



Este important de stabilit care dintre atomii de azot ai grupei azo se leagă coordinativ cu ionul de metal, la atomul α (ar rezulta un chelat cu cinci atomi) sau la atomul β (ar rezulta un ciclu de şase atomi). Prin date experimentale (difracţie de raze X), s-a dovedit că legătura se face la atomul de azot β realizându-se ciclul cu 6 atomi. Configuraţia sterică a complecşilor 1:2 de Cu(II) şi Ni(II) în cazul compuşilor orto-hidroxiazoici şi orto-aminoazoici este pătratică plană, ionul de metal situându-se în centrul unui pătrat la care participă doi atomi de O ai grupelor hidroxi (respectiv cei doi atomi de azot de la cele două grupe amino) şi doi atomi de azot β ai grupelor azo. Totuşi molecula complexului în totalitate nu este plană, grupele azo fiind situate în afara planului în care sunt situate nucleele aromatice.

Complexul 1:2 de Co(II) al colorantului anilină→2-naftilamină, are geometrie plană pătratică în care legăturile la ionul metalic se fac cu atomi de azot α ai grupei azo, rezultând chelaţi cu 5 atomi conform cu structura de mai jos:



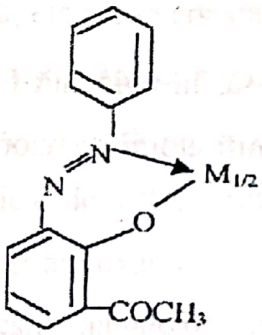
Metalele trivalente nu formează de regulă complecşi cu o-hidroxi şi o-aminoazoderivaţi. O excepţie o constituie Co, la care au putut fi identificaţi complecşi 1:2 şi complecşi 1:3.

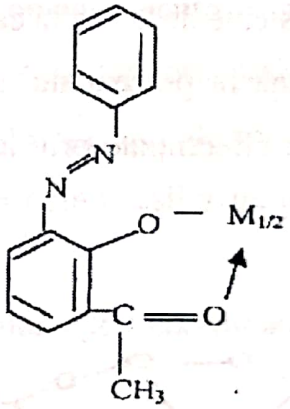
Scanned with OKEN Scanner

Cercetările au dovedit că benzenazo-β-naftolul şi compuşii înrudiţi reacţionează cu acetatul de Co(II) şi formează complecşi de Co(II) în raport de 1:2, reacţia decurgând cu eliminarea câte unui proton de la fiecare moleculă de colorant azoic. Complecşii de Cu(II), Ni(II) şi Co(II) ai benzenazo-β-naftalinei, au o geometrie plan pătrată .

În general, complecşii metalici derivaţi azoici bidentaţi, în care grupa azo formează o parte a sistemului chelatic, au o stabilitate moderată pentru a avea valoare de coloranţi.

Trebuie să menţionăm că sunt coloranţi care cu anumiţi cationi participă la complexare cu un atom de azot din gruparea azo, iar cu alţi cationi nu participă la complexare cu această grupare , ca în exemplele de mai jos.





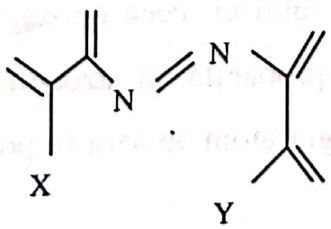
8.2.2.Complecşi biciclici

Coloranţii azoici care conţin în ambele poziţii orto faţă de grupa azo, câte un substituent capabil să funcţioneze ca ligand, reprezintă cea mai importantă grupă cu aplicaţii tehnologice dintre toate tipurile de combininaţii complexe de coloranţi.

Cele mai importante tipuri de compuşi azoici din această serie sunt cele care conţin sisteme o,o'-dihidroxiazo, o-carboxi-o'-amino-azo, a căror formulă generală este:

în care: X = -OH, -COOH, NH_2

Y = -OH, NH_2, -COOH

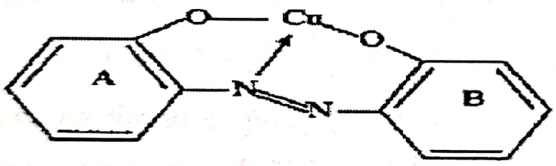


Scanned with OKEN Scanner

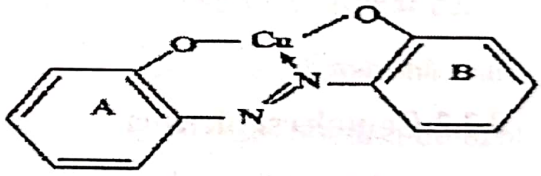
Dacă atomii de hidrogen ai substituenţilor se înlocuiesc cu câte un echivalent de metal, atunci se formează un sistem caracteristic ortocondensat. În cazurile acestea formarea complecşilor este însoţită de un important efect batocrom, a cărui intensitate este dependentă de natura metalului, de substituenţi şi poziţia lor în molecula azoderivatului. Stabilitatea complexului format depinde în mare măsură de metal şi de bazicitatea anionului azoderivatului de complexat.

În cazul o,o'-hidroxi şi o-hidroxi-o'-amino-azoderivaţilor sistemul chelatic conţine câte un ciclu de 5 şi unul de 6 atomi ortocondensat. Deoarece azoderivaţii nu sunt de regulă simetrici, ar fi de aşteptat să se formeze complecşi diferiţi (structurile 1 şi 2 de mai jos) în funcţie de aciditatea liganzilor şi de raporturile sterice existente de la caz la caz.

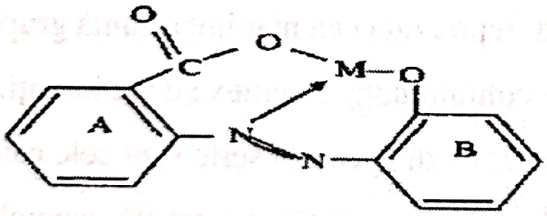
Până în prezent nu au putut fi puse, însă, în evidenţă forme ale acestor complecşi, diferenţiate prin legătura dintre anumiţi atomi de azot ai grupei azo şi metal.



1



2



3

S-a presupus, din această cauză, formarea legăturii coordinative cu participarea electronilor π ai grupei azo în ansamblul ei, ceea ce implica însă o configuraţie cis a azoderivatului, foarte puţin probabilă în azocompuşii o,o'-disubstituiţi. Iar în cazul configuraţiei trans un singur atom de azot se poate lega de ionul metalic.

Scanned with OKEN Scanner

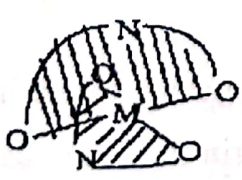
În cazul o-carboxi-azoderivaţilor se formează un sistem chelatic cu două cicluri de 6 atomi, în care legătura dintre atomul de metal şi atomul de azot al grupei azo este precizată din punct de vedere spaţial în funcţie de tipul de hibridizare (structura 3 de mai sus).

În cazul metalelor bivalente, cu număr de coordinaţie 4, liganzii pot fi orientaţi tetraedric sau coplanar. Cu liganzii din clasa azoderivaţilor aromatici, ionul de Cu(II) formează, în toate cazurile, complecşi cu structură plană. Aceasta este de cea mai mare importanţă pentru posibilitatea utilizării lor în clasa coloranţilor direcţi, o condiţie primordială a substantivităţii fiind tocmai coplanaritatea moleculei.Ionii de Ni(II) formează atât complecşi coplanari Ni-diazoaminoderivaţi, Ni-diglioximă, etc.) cât şi tetraedrici (Ni-diacetilacetonă, Ni-disalicilaldehidă, etc.). S-a constatat, că complecşii coplanari neutri de nichel pot fi trecuţi relativ uşor în complecşi ortaedrici cu caracter predominant ionic. Modificarea este însoţită de schimbări importante în spectrul de absorbţie. Prin aceasta se explică, de altfel, utilizarea mai redusă a complecşilor de nichel drept coloranţi azoici complexabili.

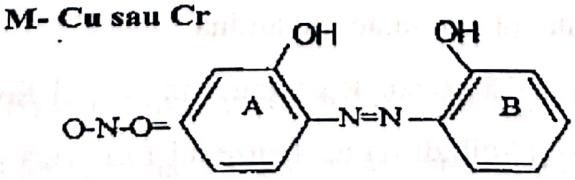
Complecşii metalelor trivalente, cu număr de coordinaţie 6 sunt tridimensionali, orientarea liganzilor fiind octaedrică.

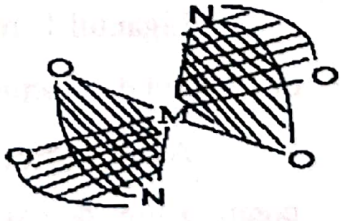
În cazul complecsilor 1:2 sunt posibile două tipuri de aranjări: Pfitzner (sau sandvici) în care cele două planuri ce formează complexul sunt paralele la cele trei sedii de coordinare ale octaedrului ionului de metal trivalent Cr(III) sau Co(III) (forma 1 de mai jos) şi Drew - Pfitzner în care cele două planuri sunt perpendiculare (forma 2 de mai jos).

Presupunerea că moleculele celor doi azoderivaţi se situează în două planuri



1





2

Scanned with OKEN Scanner

perpendiculare, conform schemei 2, a fost confirmată în cazul complecşilor azoderivaţilor o,o'-disubstituiţi cu grupe OH şi NH_2 . Aceştia conţin câte două cicluri ortocondensate, dintre care unul conţine 5 atomi şi celălalt 6 atomi.

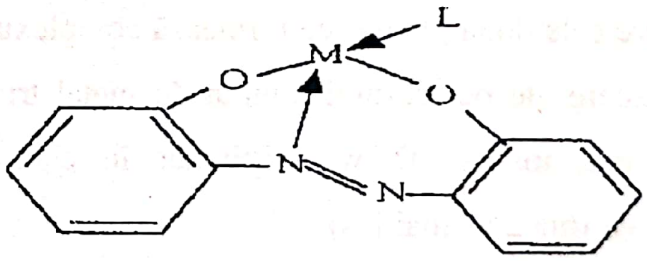
Deoarece nucleele A şi B pot fi diferite, complecşii respectivi trebuie să prezinte izomerie optică, ceea ce s-a şi constatat.

Cele două tipuri de coordinare (structurile 1 şi 2) diferă între ele şi prin solubilitate, rezistenţe la tratamente umede, lumină. Coloranţii cu structură sandvici au o solubilitate mai mică, rezistenţe la tratamente umede mai mici, dar rezistenţele la lumină sunt mai bune decât la coloranţii cu cele două planuri perpendiculare. Mai mult decât atât, aceste însuşiri variază de la un izomer la altul, în cazul celor cinci izomeri ai structurii sandvici: ei prezintă nuanţe, solubilităţi şi rezistenţe diferite.

În ceea ce priveşte coloranţii complecşi 1:1, ei sunt aranjaţi conform structurii Drew-Pfitzner, însă sunt şi lucrări care indica şi structuri de tip sandvici.

Complecşii biciclici ai metalelor divalente

Metalele divalente, cu număr de coordinaţie 4 (Cu(II), Ni(II), Co(II), etc.) formează cu o,o'-oxihidroazoderivaţi 1:1, neutri din punct de vedere electrochimic:



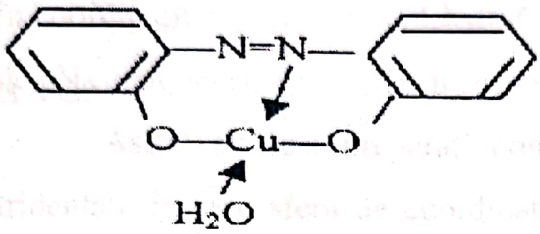
Ligantul L reprezintă o moleculă cu o pereche de electroni neparticipanţi, din mediul de reacţie: apă, alcool, amoniac sau amină.

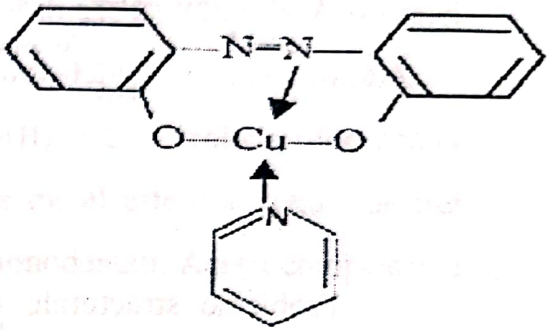
Adesea, acestea din urmă se adaugă tocmai în scopul favorizării formării complexului, de exemplu: o, o'-dihidroxi-azobenzenul formează prin eliminare de doi protoni complexul 1:1 de cupru, în care se leagă coordinativ o moleculă de

Scanned with OKEN Scanner

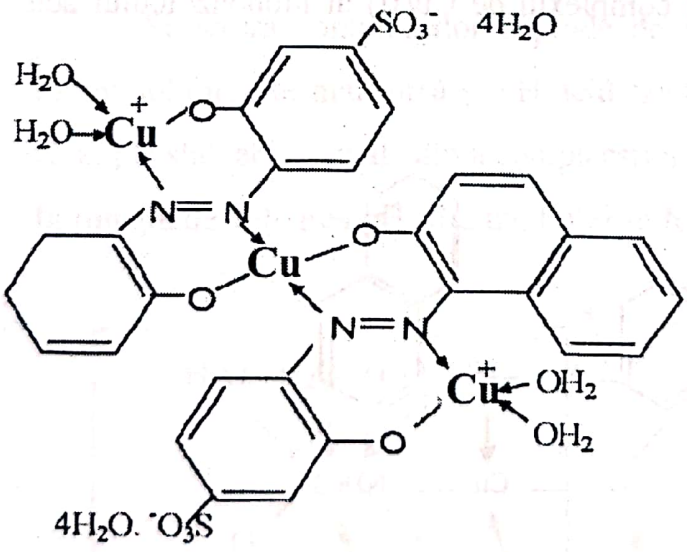
H_2O. Aceasta poate fi înlocuită cu un mol de piridină sau chinolină la redizolvarea complexului în aceşti complecşi:

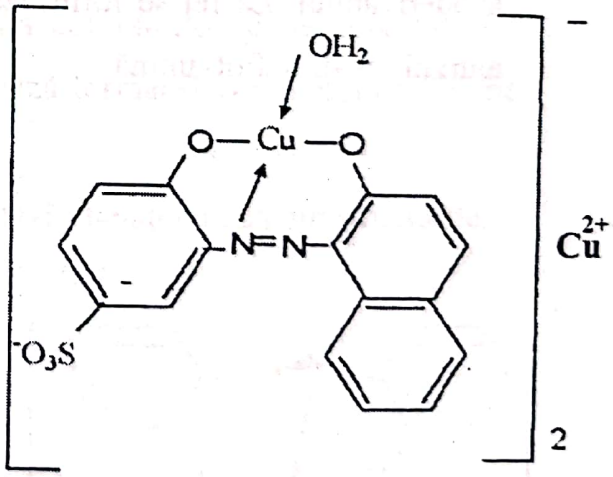
Stoechiometria complecşilor o,o'-hidrohi-azoderivaţilor cu grupe sulfonice este asemănătoare celor fără grupe solubilizante.





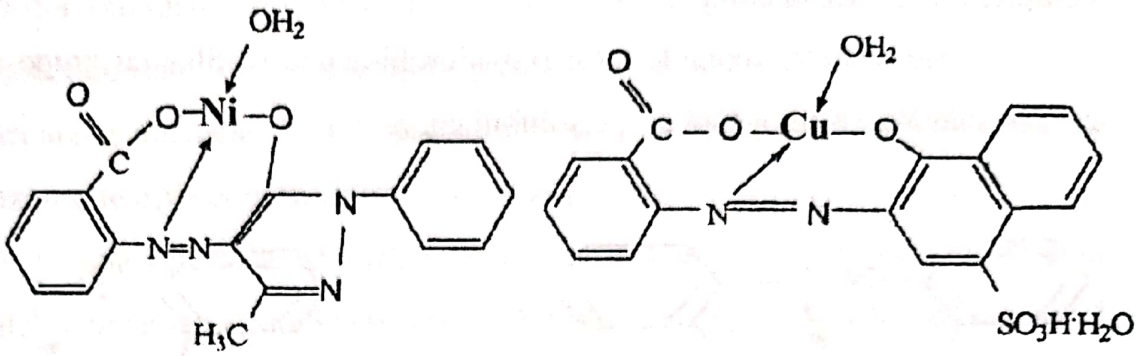
În cazul complexului de Cu(II) al colorantului monoazoic acid 2-aminofenol-4-sulfonic→β-naftol, s-a atribuit o compoziţie corespunzătoare raportului 3:2 însă după alţi autori complexul ar putea fi format mai bine ca în structura de mai jos:



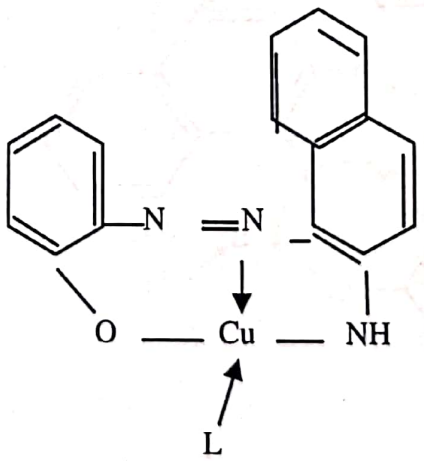


Nichelul(II) se comportă asemănător cuprului(II) formând cu o,o'-dihidroxiazoderivaţi complecşi 1:1 şi o-hidroxi-o'-carboxiazoderivaţii, ca cei redaţi mai jos:

Scanned with OKEN Scanner



Probleme structurale deosebite se pun în privinţa modului în care se stabileşte legătura între grupa NH_2 cu o-hidroxi-o'-aminoazoderivaţii şi atomul de metal. Astfel la formarea complexului de Cu(II) al 1-(2'-hidroxifenilazo)-2-naftilaminei a fost constatată eliminarea unui proton din grupa amino, este oarecum neobişnuită dacă se are în vedere faptul că aminele aromatice obişnuite, cum ar fi anilina, formează complecşi metalici fără această eliminare. Explicaţia ar putea fi dată de faptul că la formarea complexului participă forma hidrazonică a azoderivatului. La fel se formează şi complexul de Cu(II) al monoazoicului acid antranilic→β-naftol-amină;



Scanned with OKEN Scanner

Complecşii de Co(II) şi coloranţii azoici tridentaţi sunt de importanţă redusă în raport cu ceilalţi complecşi ai aceloraşi coloranţi şi în special faţă de cei Cr(III).

Principala cauză o constituie dificultatea întâmpinată la prepararea complecşilor de Co(II) 1:1 şi din aceştia a complecşilor asimetrici 2:1. De exemplu în coordinaţiile în care complecşii de Cr(III) sunt stabili (de exemplu la valori mici de pH) complecşii de Co(II) cu aceeaşi coloranţi sunt instabili, se demetalizează.

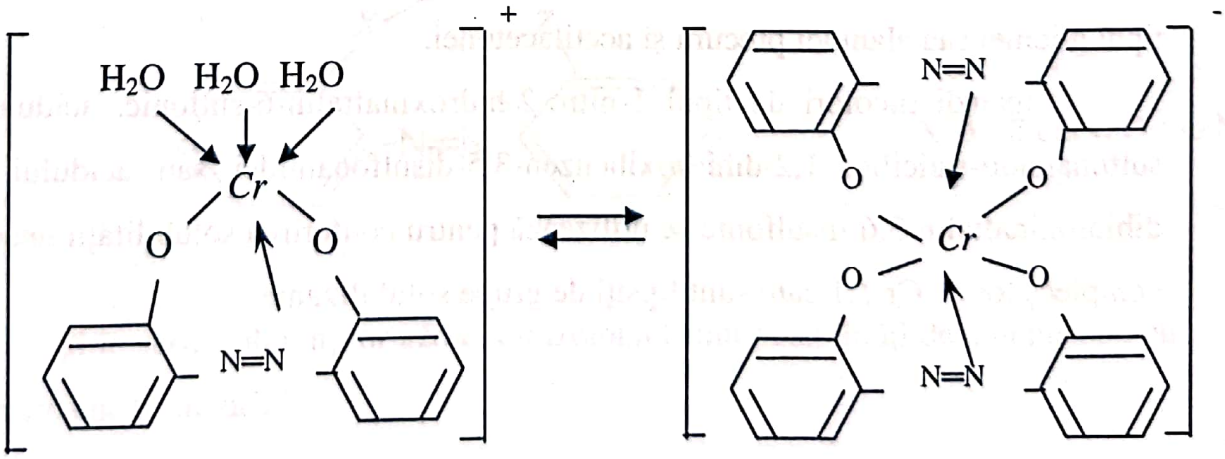
Astfel au fost preparaţi complecşi de Co(II) 1:1 ai coloranţilor azoici tridentaţi, în care sfera de coordinaţie a ionului de metal este completată de trei molecule de amoniac sau de alţi liganzi N-donori-monodentaţi. Aceşti complecşi ai Co(II) se oxidează uşor trecând în complecşi Co(III).

Complecşii biciclici ai metalelor trivalente

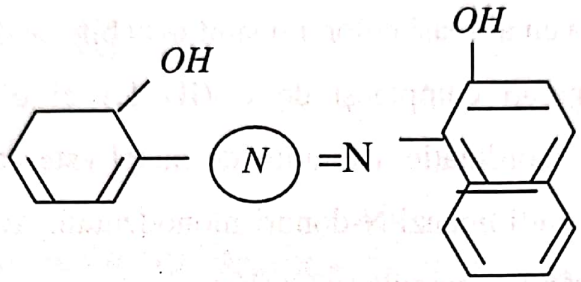
Coloranţii azoici o,o'-dihidroxi, o-hidroxi-o'-amino şi o-hidroxi-o'-carboxiazoderivaţii pot forma cu ioni de metal trivalenti în funcţie de condiţii, complecşi 1:1 şi 2:1. Cea mai mare importanţă practică o au complecşii de Cr(III) de ambele tipuri, apoi complecşii 2:1 de Co(III) şi în mai mică măsură unii complecşi de Fe(III).

Structura complecşilor depinde de natura coloranţilor şi de condiţiile de lucru: solubilitate mai mică şi pH acid favorizează formarea complecşilor 1:1, pe când pH slab acid sau alcalin a complecşilor 1:2.

În funcţie de valoarea pH-ului mediului se formează chelaţi cu una din structurile:



După cum rezultă din formulele complecşilor 1:1 şi 1:2, unul din cei doi atomi de azot ai grupei azo funcţionează ca cel de al treilea ligand. Structurile moleculare arată fără dubiu că numai unul din atomii de azot este implicat în formarea complexului şi anume, atomul de azot adiacent sistemului, mai puţin nucleofil, ca de exemplu:

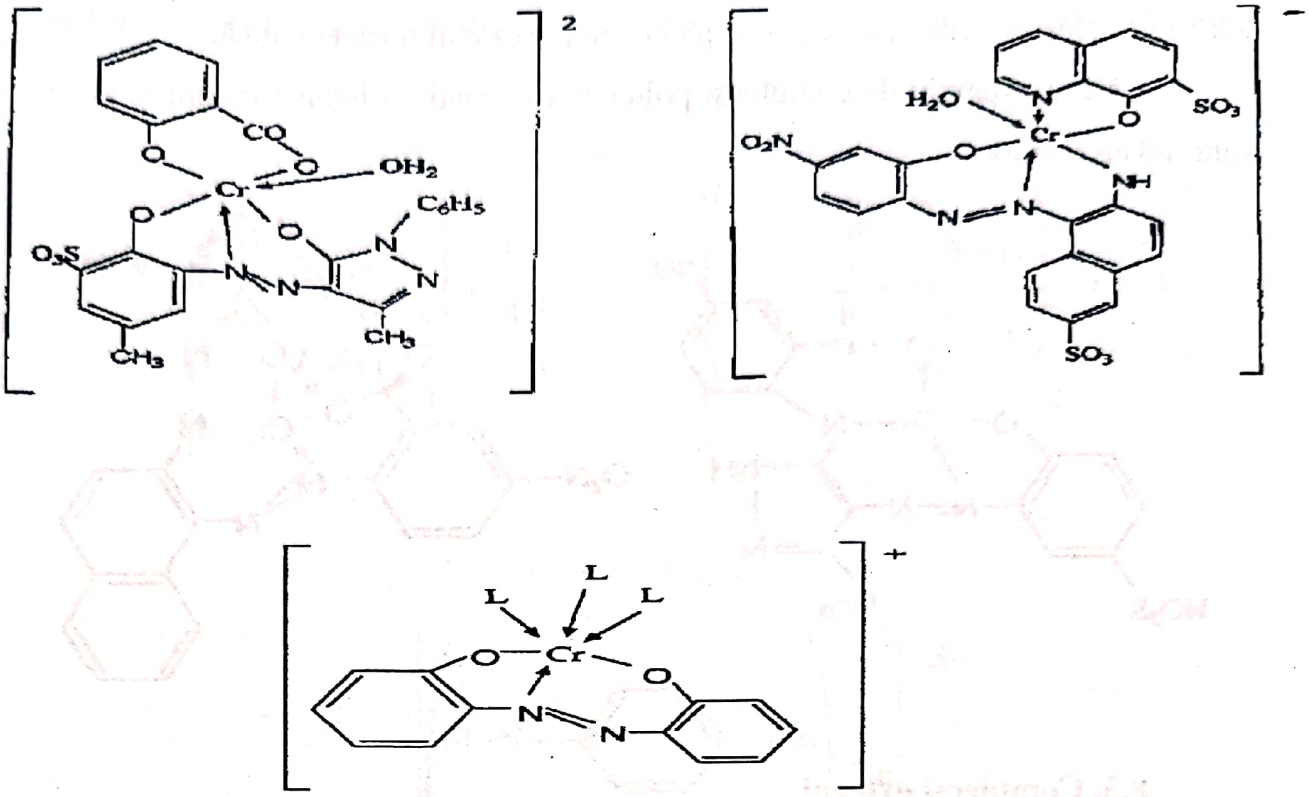


Pentru complecşii 1:2 se pot forma cicluri de 5 sau 6 atomi, în funcţie de natura substituenţilor colorantului şi de atomul de azot participant la chelatizare. Spre deosebire de complecşii 1:1 ai metalelor bivalente, care sunt neutri, complecşii corespunzători ai metalelor trivalente sunt cationi. Saturarea coordinativă până la 6 se face pe seama unor liganzi din mediul de reacţie (H_2O, NH_3, piridină, ioni de formiat acetat). Liganzii respectivi sunt mono, bi sau tri funcţionali şi dacă poartă sarcină electrică influenţează în mod corespunzător sarcina electrică de ansamblu a complexului.

Anumite proprietăţi tinctoriale ale coplecşilor care nu au grupe solubilizante au putut fi îmbunătăţite prin folosirea unor liganzi de tipul acidului salicilic sau sulfosalicilic, 8-hidroxichinolinei, acidului oxalic, etanolaminei, aminoacizilor de tipul glicinei sau alaninei precum şi acetilacetonei.

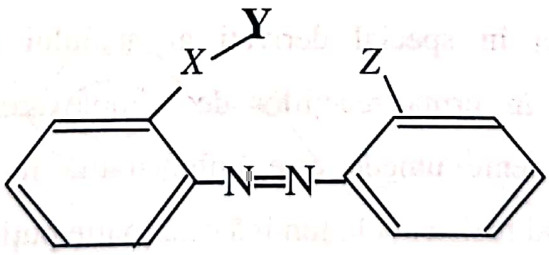
Liganzii incolori de tipul 1-nitro-2-hidroxinaftalin-6-sulfonic, acidului 5-sulfonamido-salicilic, 1,2-dihidroxibenzen-3,5-disulfonamidei sau acidului 1,8-dihidroxinaftalin-3,6-disulfonic se utilizează pentru conferirea solubilităţii necesare complecşilor de Cr 1:1 care sunt lipsiţi de grupe solubilizante.

Scanned with OKEN Scanner



8.2.3. Complecşi policiclici

Dacă în molecula coloranţilor azoici unul din substituenţii din poziţia orto faţă de grupa azo este un ligand bi sau polidentat, se obţin complecşi interni cu mai mult de două cicluri condensate. Cazul general în această categorie de coloranţi azoici este redat prin formula de mai jos:



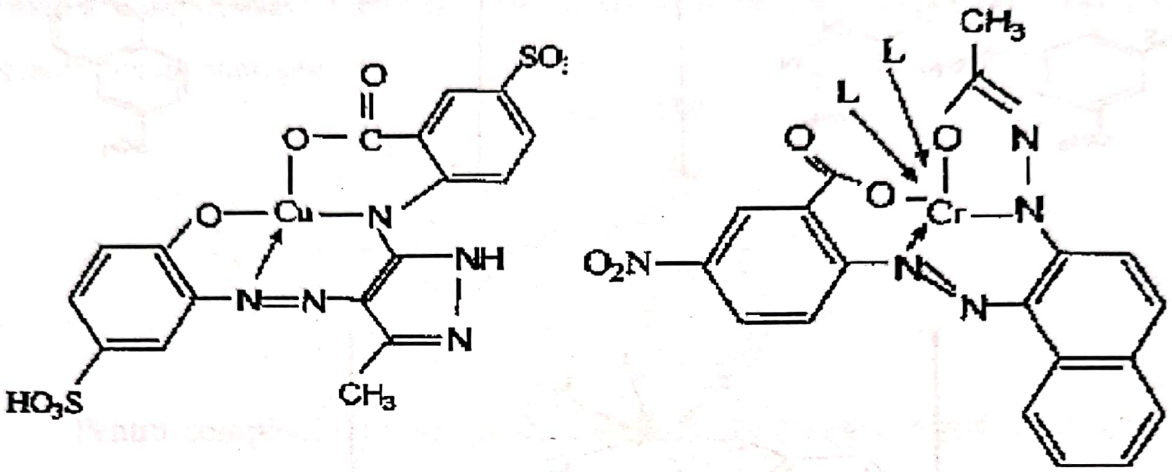
X, Y, Z pot fi O sau NH

Şi în seria coloranţilor azoici pirazolonici sunt posibilităţi de complexare cu formarea de tricicluri.

Scanned with OKEN Scanner

Complecşii triciclici se pot forma cu componente de cuplare de tipul β-naftilhidrazinelor acilate, care participă la complexare în formă enolică.

Câteva exemple de complecşi policiclici formaţi cu liganzi coloranţi azoici sunt redate mai jos:



8.3. Complecşi externi

Complecşii de acest tip nu angajează gruparea azo în legături coordinative. Ei provin de la 4-arilazofenoli care în poziţia orto sau para faţă de gruparea OH, conţin un ligand capabil să se coordinezei la un atom central de metal.

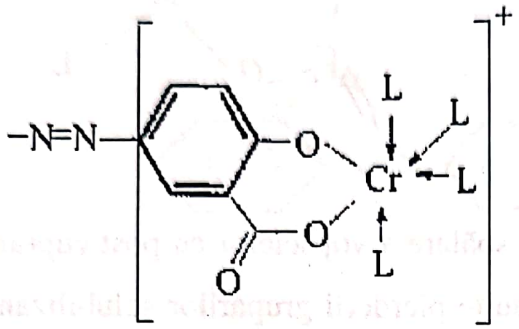
Cei mai importanţi coloranţi azoici care formează complecşi fără angajarea grupei azo provin de la azoderivaţi care conţin grupări ale acidului salicilic şi 8-hidroxilchinolină.

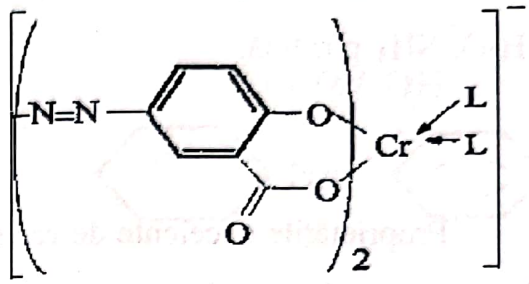
În contrast cu coloranţii în care grupa azo participă la complexare, coloranţii externi care conţin în special derivaţi ai acidului salicilic suferă modificări mici de nuanţare în urma reacţiilor de complexare deplasându-se batocrom, rezistenţa la tratamente umede este îmbunătăţită în comparaţie cu colorantul necomplexat, pe când rezistenţa la lumină este foarte puţin îmbunătăţită.

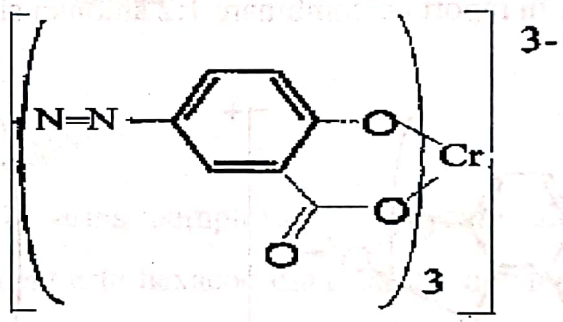
Rezistenţa la lumină a coloranţilor externi, derivaţi de la 8-hidroxichinolină şi compuşii înrudiţi este remarcabilă în special în cazul complecşilor de Cu(II). Acest efect este atribuit conjugării grupării azo cu sistemul complexabil, deoarece efectul este nul la coloranţii la care conjugarea este distrusă.

Scanned with OKEN Scanner

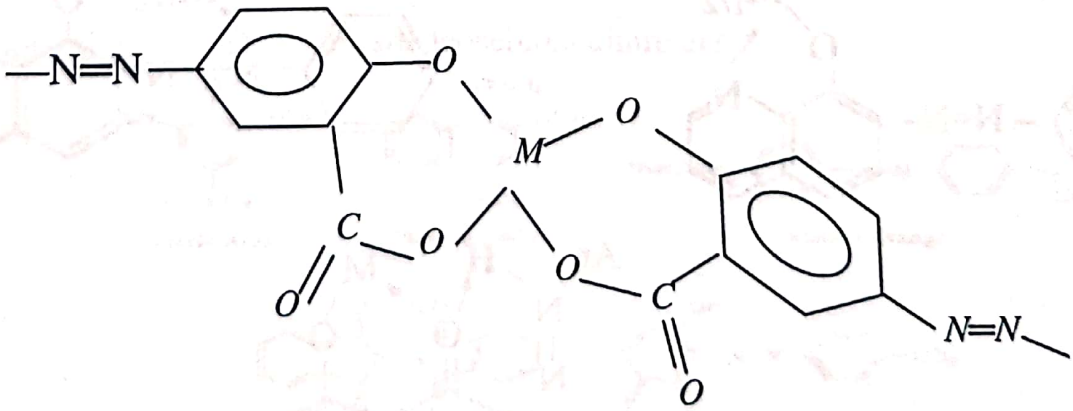
Coloranţii azoici proveniţi prin cuplare cu acid salicilic, formează cu Cr(III) complecşi 1:1, 1:2, şi 1:3 cu structurile de mai jos, în care L = H_2O, NH_3, piridină.





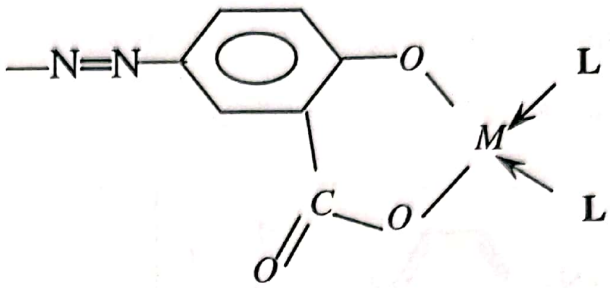


Cu metalele divalente se formează complecşi 1:1 şi 1:2



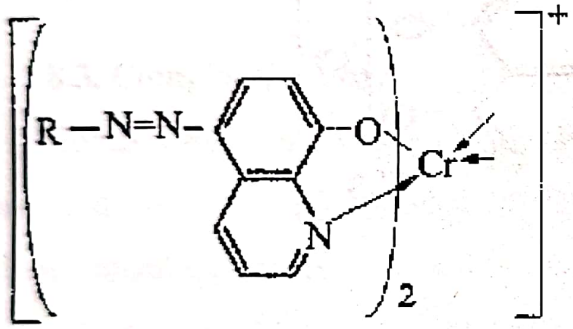
Scanned with OKEN Scanner

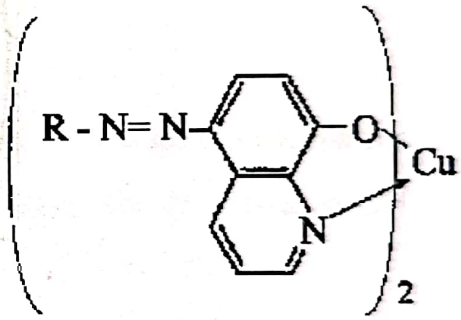
în care M=Cu(II), Ni(II), Mn(II), L = H_2O, NH_3, piridină.



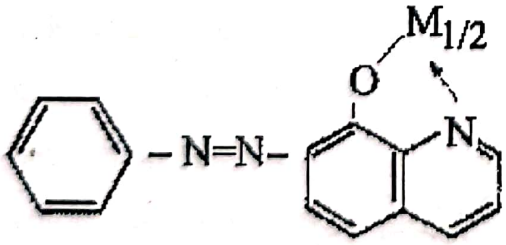
Proprietăţile excelente de rezistenţă la spălare a vopselelor cu post cuprare, efectuate cu coloranţi de acest tip, pot fi atribuite pierderii grupărilor solubilizante şi formării complexilor de Cu(II).

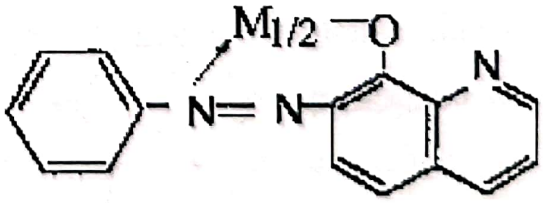
S-au obţinut complecşi cu azoderivatul 8- hidroxichinolina cu sărurile de Cr(III) şi de Cu(II), în raport de combinare 1:2 anionici şi respectivi neutri.

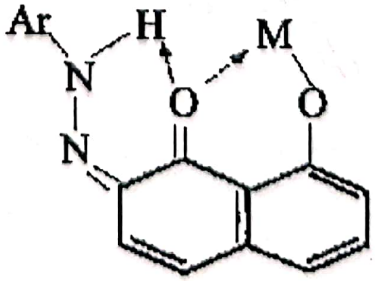




Coloranţii 7-arilazoderivaţii, 8-hidroxichinolină pot forma complecşi interni şi externi conform formulelor de mai jos:

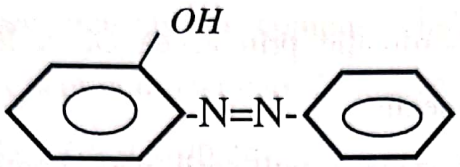


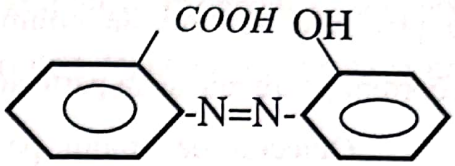


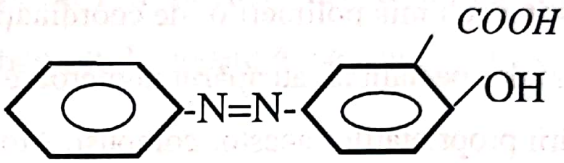


Exerciţii:

1.Se dau următorii liganzi, coloranţi azoici :



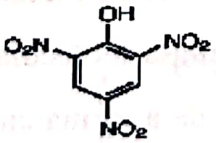




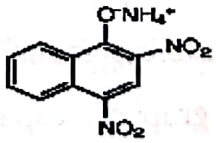
şi următorii cationi : Cr^{3+}, Co^{2+}.

Se cunoaşte că în urma complexării cu fiecare din liganzii mai sus menţionaţi, cationul trivalent este hexacoordinat iar cel divalent are structură plan pătrată . Scrieţi structurile tuturor complecşilor care se pot forma în soluţie apoasă cu cei 2 cationi şi liganzii de mai sus. Ce categorii de complecşi s-au obţinut şi care este diferenţa între ei?

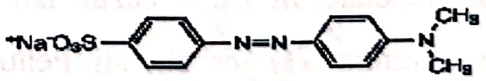
2. Care dintre următorii coloranţi de mai jos ar putea fi folosiţi drept liganzi în complexarea cu diferiţi ioni ai metalelor tranziţionale (M= Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+}). Indicaţi modul de legare al atomului central de liganzii de mai jos.Câte tipuri de complecşi pot forma? Care este deosebirea dintre ei?



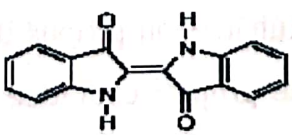
Picric Acid



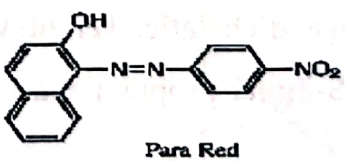
Martius Yellow



Methyl Orange



Indigo



Para Red

Scanned with OKEN Scanner

9.Polimeri de coordinaţie

Noţiunea de "polimer de coordinaţie" defineşte o mare varietate de combinaţii chimice. În sensul cel mai larg acest termen se poate folosi pentru orice compus macromolecular care conţine legături de coordinaţie. Mulţi cercetători aduc o precizare noţiunii de polimer de coordinaţie prin aceea că la legăturile de coordinaţie trebuie să ia parte atomii de metale.

Obiectul de studiu pe care-l formează polimerii care conţin atomi ai metalelor în catena de bază legaţi prin coordinaţie cu liganzi organici sau anorganici îl constituie chimia polimerilor de coordinaţie.

În literatura de specialitate au apărut numeroase articole de ansamblu asupra sintezei şi cercetării proprietăţilor acestor compuşi. Atomii metalelor din constituţia polimerilor coordinaţi pot fi incluşi în catena de bază sau pot fi coordinaţi cu catena de bază a polimerului.

A apărut în literatura de specialitate şi denumirea de polimeri chelaţi pentru unele combinaţii macromoleculare care conţin metale în structura lor. După cum se ştie, denumirea de chelat provine din limba greacă şi înseamnă cleşte, ghiară. Ea fost propusă în 1920 de către Morgan şi Drew . Denumirea de compus chelatic este foarte generală şi după semnificaţia ei de cleşte (ciclu) se poate atribui la toţi acei compuşi care au în constituţia lor un ciclu.

Compuşii chelatici se formează în cazurile în care moleculele substanţelor organice conţin grupe donoare de electroni şi au capacitate de a forma metalocicluri. Dacă compusul organic conţine la capetele sale două perechi de asemenea grupe atunci în unele cazuri este posibil ca atomul de metal să formeze cicluri repetate. În aceste cazuri iau naştere compuşi cu masă moleculară mare, pe care îi numim polimeri chelaţi. Pentru grupările capabile de a forma cicluri chelate a fost propus termenul "chelatofor". Totuşi se mai foloseşte în acelaşi sens şi termenul de ligand chelatic. Terentev şi Ruhadze au propus în acest scop termenul nod analitic. S-a mai propus pentru aceste grupări chelatice denumirea de noduri chelatice.

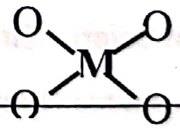
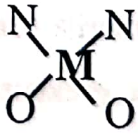
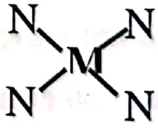
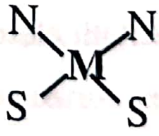
Scanned with OKEN Scanner

În prezent în literatură datorită propunerilor de mai sus se foloseşte frecvent termenul de chelatofor sau ligand chelatic pentru grupele care sunt capabile să formeze cicluri chelatice iar noduri chelatice pentru ciclurile chelatice rezultate în urma adiţiei liganzilor chelatice la atomul central.

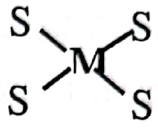
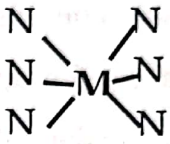
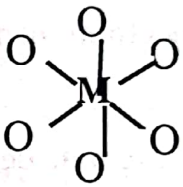
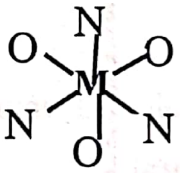
În sens mai restrâns compuşii chelatici sau combinaţiile chelatice complexe interne sunt acei compuşi care formează cicluri printr-o legătură principală şi una secundară la aceeaşi grupare.

Pentru ca adendul care este legat prin valenţa principală să poată forma şi o legătură coordinativă trebuie să aibă în molecula lui un atom care să posede un dublet de electroni neparticipant la legătură pe care să-l poată ceda atomului central.

Tabel nr.9.1.Exemple de tipuri de noduri chelatice

Nr. de coordinare al atomului central	Denumirea chelatului	Schema structurii nodului chelatic	Prescurtarea formulei schematice a nodului chelatic
1	2	3	4
4	Bis-dioxa-chelat		2(O,O)-M
4	Bis-(azo-oxo)-chelat		2(N,O)-M
4	Bis-diazo-chelat		2(N,N)-M
4	Bis-(azo-tio)-chelat		2(N,S)-M

Scanned with OKEN Scanner

1	2	3	4
4	Bis-ditio-chelat		2(S,S)-M
6	Bis-triazo-chelat		2(N,N,N)-M
6	Tris-dioxa-chelat		3(O,O)-M
6	Tris-azo-oxa-chelat		3(N,O)-M

Capacitatea elementelor de a forma polimeri de coordinaţie este strâns legată de capacitatea elementelor de a forma combinaţii complexe. Din această cauză ne vom referi , în general mai departe la tendinţa elementelor de a forma complecşi deoarece toate elementele care formează polimeri de coordinaţie formează şi polimeri.

Totuşi în prezent nu se poate spune că toate elementele care formează combinaţii complexe pot să formeze şi polimeri de coordinaţie. Ne aşteptăm cu timpul să apară noi varietăţi de aceşti compuşi iar numărul elementelor capabile de a forma macromolecule de coordinaţie să crească mereu şi să cuprindă toate elementele capabile de a genera complecşi. De aceea considerăm strâns legată problema capacităţii elementelor de a forma polimeri de coordinaţie de proprietatea elementelor de a forma combinaţii complexe.

Scanned with OKEN Scanner

Justificarea formării polimerilor de coordinaţie în grupele sistemului periodic şi de a stabili o legătură între poziţia elementului în sistemul periodic şi capacitatea sa de a forma polimeri de coordinaţie poate fi făcut numai într-o formă pur calitativă şi foarte generală. Aceasta deoarece capacitatea de a forma complecşi macromoleculari nu este o proprietate universală, unele elemente având o tendinţă mai mare de a realiza polimeri de coordinaţie cu anumiţi liganzi.

Convenţional vom caracteriza capacitatea unui element de a forma polimeri de coordinaţie în funcţie de diversitatea tipului de adenzi cu care se poate combina. Vom considera ca fiind elementele cele mai indicate pentru formarea compuşilor macromoleculari de coordinaţie acele elemente care funcţionând ca atom central pot genera cât mai multe tipuri principale de combinaţii complexe macromoleculare.

Elementele care pot genera numai câteva tipuri de polimeri de coordinaţie le vom numi generatori mai puţin tipici de polimeri. Elementele cu tendinţa cea mai mare de a forma polimeri de coordinaţie sunt elementele tranziţionale. Dimensiunile mici ale cationilor proveniţi de la aceste elemente şi sarcinile electrice efective mari precum şi prezenţa unor orbitali vacanţi determină o legătură cu grupele donoare de elctroni.

Ionii metalelor alcalino- pământoase şi ai lantanidelor sunt acceptori slabi de electroni şi de aceea nu pot forma polimeri de coordinaţie detcât extrem de rar. Tendinţa mare de a forma polimeri de coordinaţie a elementelor din grupele secundare ale sistemului periodic poate fi explicată pe baza structurii electronice a acestor elemente. Ionii proveniţi de la elementele acestor grupe au învelişuri exterioare de 18 electroni sau sunt cu învelişuri exterioare incomplete. Aceasta înseamnă că au proprietăţi de polarizare foarte pronunţate. Ori tocmai aceasta contribuie la realizarea legăturilor puternice cu liganzii, ceea ce duce la obţinerea polimerilor de coordinaţie. Din potrivă, elementele de la care provin ionii cu înveliş exterior de 8 electroni, deoarece au acţiune polarizantă mică, vor avea o tendinţă redusă de a forma polimeri de coordinaţie. Aceste elemente sunt situate în subgrupele principale din sistemul periodic.

Scanned with OKEN Scanner

Datorită structurii electronice, ionii elementelor din grupele principale ale sistemului periodic având 8 electroni exteriori sunt greu deformabili iar ionii elementelor în grupele secundare au înveliş electronic de 18 electroni sau incomplet fiind mult mai uşor deformabili.

Deformabilitatea ionilor din grupa principală şi secundară a aceleiaşi grupe a sistemului periodic scade cu creşterea sarcinii ionilor. Din această cauză ne aşteptăm ca cele mai pronunţate deosebiri în formarea polimerilor de coordinaţie să se manifeste în cadrul grupei I. Elementele grupei I principale nu vor forma polimeri de coordinaţie stabili. Practica confirmă această explicaţie. Diferenţa de deformabilitate între ionii elementelor grupelor 4 şi 14 este minimă, aceasta înseamnă că odată cu creşterea sarcinii electrice diferenţa în tendinţa elementelor din cele două subgrupe de a forma polimeri de coordinaţie să scadă fiind minimă la ionii tetravalenţi ai elementelor din grupele 14 şi 4. Această concluzie este confirmată de datele experimentale.

Structura electronică a ionilor generatori de polimeri de coordinaţie poate să justifice şi preferinţa acestor ioni pentru crearea legăturilor cu anumiţi liganzi. Astfel adenzii care conţin azot şi în special sulf dau polimeri mai stabili numai cu elementele care formează legături cu un procent mare de caracter covalent şi deci care au o polarizabilitate şi o acţiune polarizantă mare. Ionii cu înveliş electronic de tip gaz rar , deoarece au acţiune polarizantă mică vor putea crea legături puternice cu acei liganzi care au un moment electric permanent mare.

În cazul cationilor cu structură electronică diferită de a gezelor rare, deci cu acţiune polarizantă mare se vor crea legături puternice datorită dipolilor induşi, deci cu liganzi polarizabili. Astfel putem explica de sunt stabili complecşii formaţi din ionii metalelor tranziţionale cu moleculele de tipul amoniacului şi complecşii formaţi din ionii elementelor grupelor principale cu liganzi asemănători moleculei apei. După cum se ştie molecula apei are un moment electric de 1,84 D. Deformabilitatea moleculei amoniacului însă, care are momentul electric de 1,48 D este mult mai mare decât a moleculei de apă. Toate acestea justifică stabilitatea

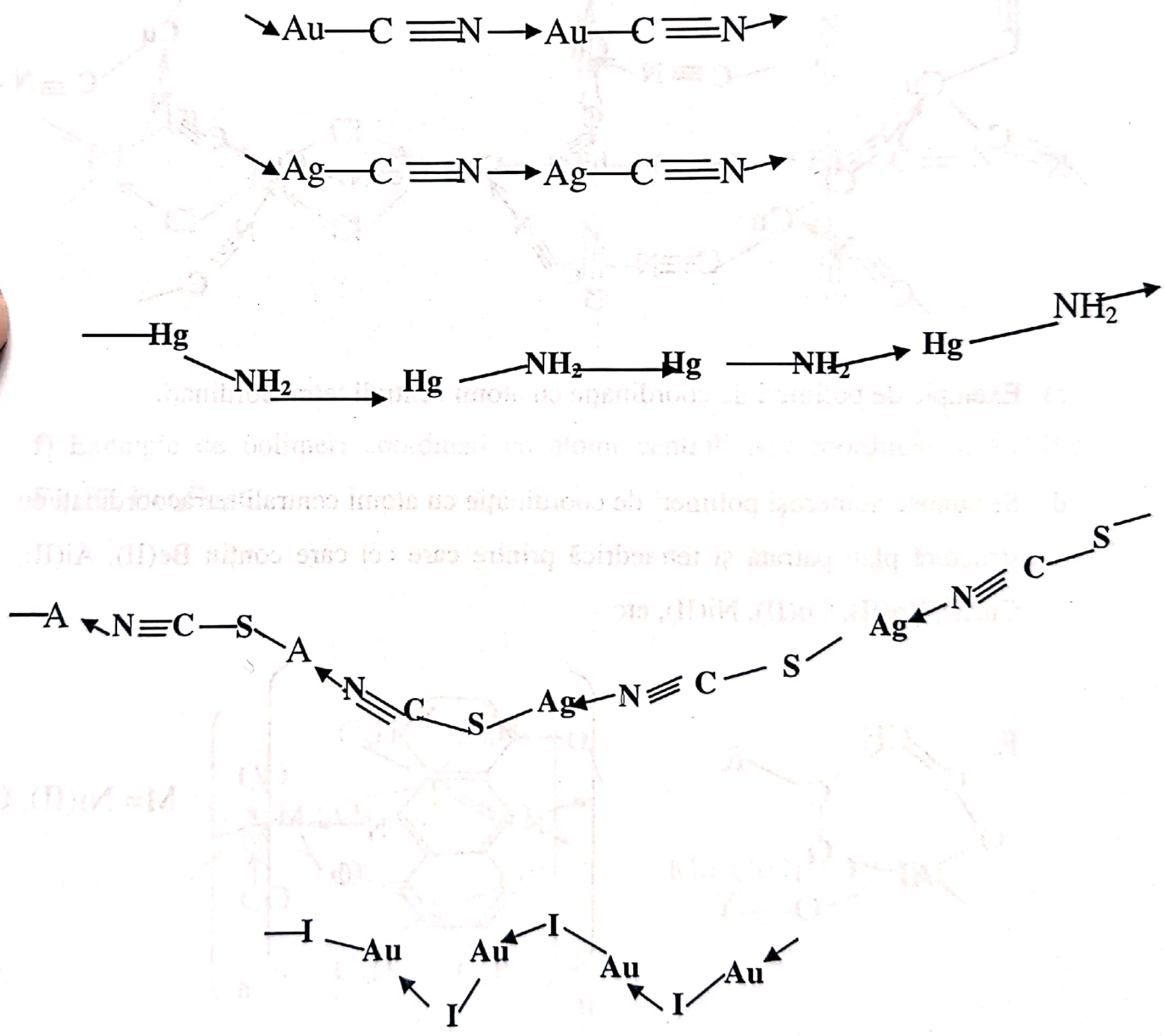
Scanned with OKEN Scanner

mare a hidraţilor ionilor elementelor din grupele principale şi stabilitatea indicată a aminiacaţilor ionilor elementelor din grupele secundare.

În continuare vom prezenta exemple de polimeri de coordinaţie:

a) Polimeri de coordinaţie care conţin atomi centrali dicoordinaţi.

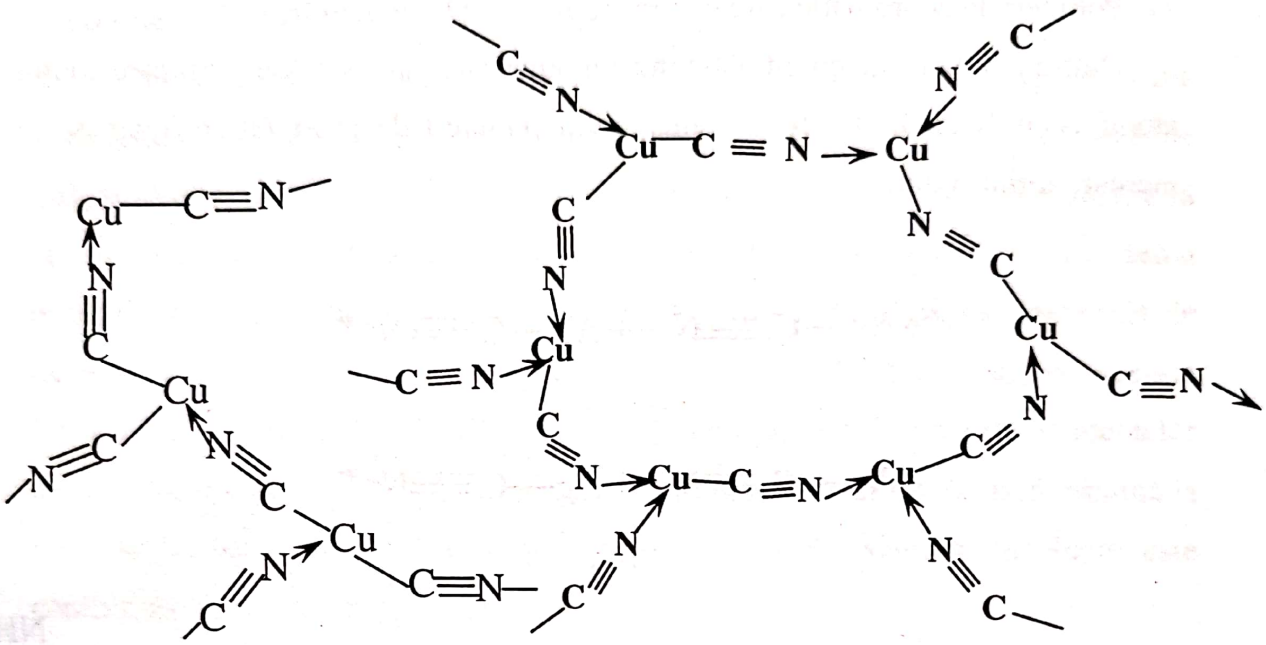
Dintre polimerii de coordinaţie într-un număr mai mic se găsesc cei care conţin atomi centrali dicoordinaţi. Cei mai mulţi polimeri de acest fel se întâlnesc la mercur, argint şi aur.



b) Exemple de polimeri de coordinaţie cu atomi centrali tricoordinaţi .

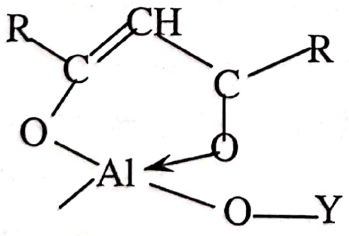
Scanned with OKEN Scanner

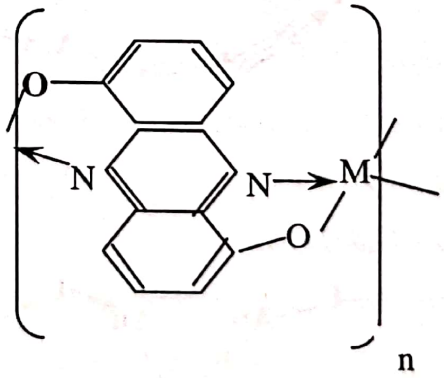
Se cunosc puţini polimeri de coordinaţie care au atomi centrali tricoordinaţi printre care $\{K[Cu(CN)_2]\}_n$, $\{K[Cu_2(CN)_3]\}_n$



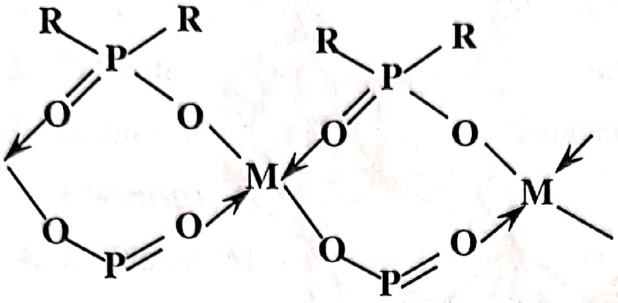
c) Exemple de polimeri de coordinaţie cu atomi centrali tetracoordinaţi.

d) Se cunosc numeroşi polimeri de coordinaţie cu atomi centrali tetracoordinaţi cu structură plan pătrată şi tetraedrică printre care cei care conţin Be(II), Al(II), Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), etc.

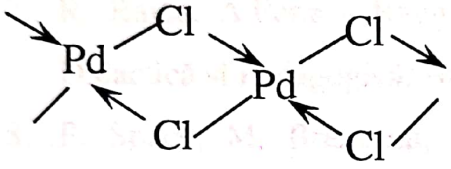


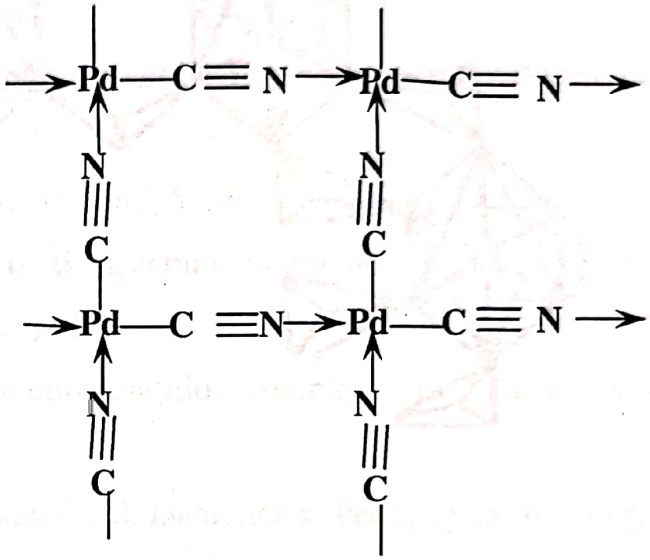


M= Ni(II), Co(II)

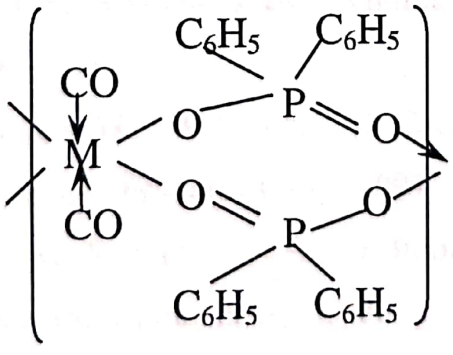


M= Cu(II), Zn(II), Be(II), Co(II), Ni(II)



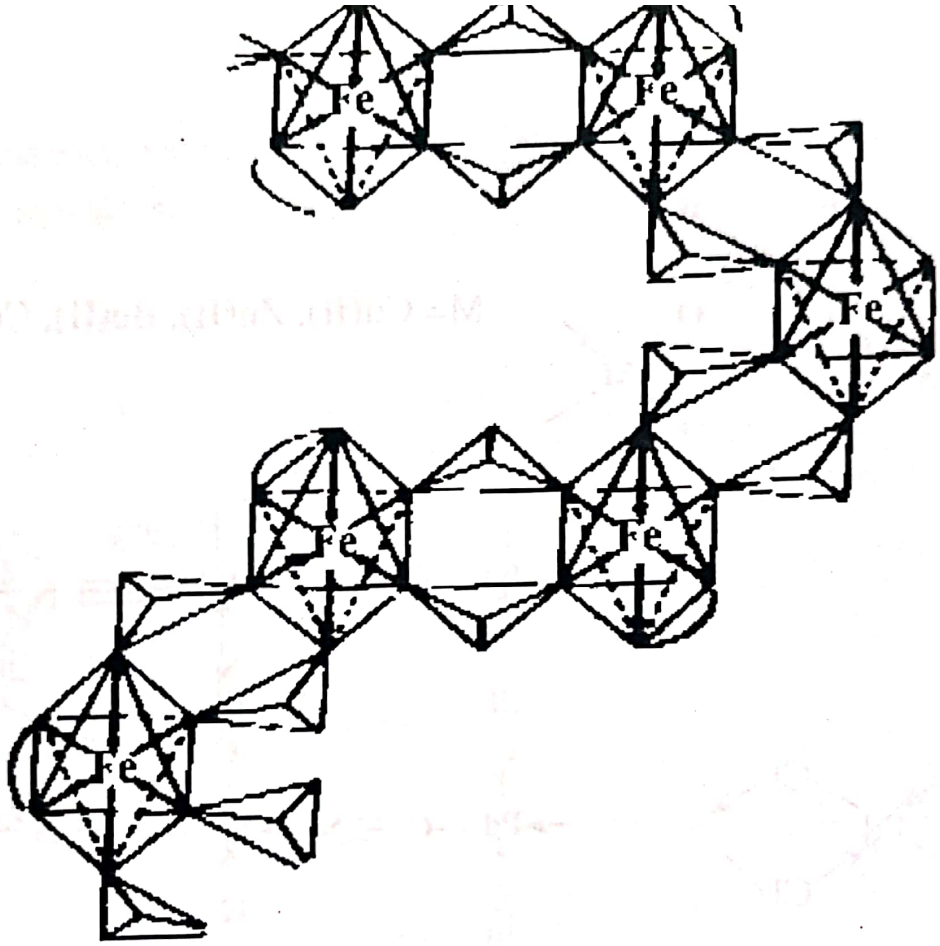


f) Exemple de polimeri coordinaţi cu atomi centrali hexacoordinaţi ai Cr(III), Fe(III), UO_2^{2+}, etc.



M= Cr(III), Fe(III)

Scanned with OKEN Scanner



Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. D. Sibiescu , Chimia compuşilor coordinativi, Ed. Tehnopress, Iaşi, 2005
2. D.Purdelea, Nomenclatura chimiei anorganice, Ed. Acad. RSR, Bucureşti, 1977
3. Nomenclature of Inorganic Chemistry, Second Editions, Pure and Applied Chemistry, 28, Nr.1, 1971
4. D. Plouin, M. Bernard, La nomenclature en chimie organique et inorganicue , Ed. Dunod Paris, 1988
5. A. A. Grimberg, Introducere în chimia combinaţiilor complexe. Traducere din limba rusă , Ed. Tehn. Bucureşti, 1957
6. Brezeanu, Studii şi cercetări în chimie, 1967, 5, 381, 1967, 6, 411
7. R. Ralea, A.Popa - Rang, Chimia şi structura combinaţiilor complexe, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1965
8. P. Spacu, M. Brezeanu, Chimia combinaţiilor complexe, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969
9. I. Grecu, T. Goina, Chimie anorganică, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982
10. C. Drăgulescu, E. Petrovici, Chimie structurală modernă. Chimia coordinaţiei 8, Ed. Acad. RSR, Bucureşti, 1977
11. M. Bernard, Cours de chimie minerale, Ed. Dunod, Paris 1994
12. D. F. Shriver, P. W. Atkins, Chimie anorganică, Traducere din limba engleză, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1998
13. A. Pui, D.G. Cozma, Bazele chimiei compuşilor coordinativi, Ed. Matrix, Bucureşti, 2001
14. A. R. Iordan, M.N. Palamaru, Al. Cecal, Introducere în chimia compuşilor de coordinaţie, Ed. Tehnopres, Iaşi, 1997
15. I. Grecu, M. Neamţu, L. Enescu, Implicaţii biologice şi medicale ale chimiei anorganice, Ed. Junimea, Iaşi, 1982
16. G. Popa, Ş. Moldoveanu, Reactivi organici în chimia analitică, Ed, Acad. RSR, Bucureşti 1976

Scanned with OKEN Scanner

17. Ghe. Marcu, Chimia compuşilor coordinativi, Ed. Acad. Române, Bucureşti, 1984
18. L. Roman, O. Bârzu, Implicaţii biomedicale ale combinaţiilor complexe, Ed. Dacia, Cluj Napoca, 1979
19. P. Duran, B. Duran, Introduction to Advanced Inorganic Chemistry , London, 1970
20. R. Râpan, I. Ceteanu, Chimia metalelor, vol. I şi II, Ed. Did şi Pedag., Bucureşti, 1969
21. J. Mesplide, J. L. Queyrel Précis de chimie, Ed. Bréal Paris, 1996
22. I. Roşca, E. Ştefancu, Curs de chimie anorganică, Partea I, rotaprint IPI, 1981
23. C. Drăgulescu, E. Petrovici, Introducere în chimia anorganică modernă, Ed. Facla, Timişoara, 1973
24. I. Roşca, D. Sutiman, D. Sibiescu, G. Doncean, Introducere în chimia anorganică modernă, Atom, moleculă, substanţă, Ed. Performantică, Iaşi, 2000
25. S. Oancea, N.Foca, D. Condurache, A. Băleanu, Atomi. Molecule. Stări de agregare, Edit Dan, Iaşi, 1999
26. D. Oancea, C. Podină, A.M. Oancea, Chimie. Principii şi Aplicaţii, Ed. All, 1998
27. I. Roşca, G. Doncean , D. Sibiescu, Aluminiu. Aliaje şi Compuşi, vol.II, Ed. Performantică, Iaşi, 2003
28. E. Ştefancu, Chimie anorganică, curs, Rotaprint, vol.I şi II, Univ. Tehn. "Ghe. Asachi" Iaşi, 1995
29. D. Sutiman, Curs de chimie anorganică, Rotaprint, Univ. Tehn. "Ghe. Asachi" Iaşi, 1996
30. C.D. Neniţescu, Chimie generală, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972
31. M. Străjescu şi F. Teodor, Elemente de chimie bioanorganică, Ed. Dacia, Cluj Napoca, 1979
32. S.A. Cotton, Lanthanides and Actinides, 1991

Scanned with OKEN Scanner

33. Huleey James, Chimie anorganică, traducere din limba engleză în limba rusă, Izd. Mir, 1987
34. K.M. Mackay, R.A. Mackay, Introduction to Modern Inorganic Chemistry, Intertex Books, 1968
35. F.A. Cotton & G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 2th Edition, J. Wiley & Sons, 1968
36. I.Rusu, A. Căilean, D. Sutiman, Chimie anorganică la Leeds, Ed. Matrix Rom, Bucureşti 2000
37. D. Negoiu, M. Negoiu, Structura combinaţiilor anorganice, Ed. Tehnică Bucureşti, 1987
38. V. Aldea, V. Uivarosi, Chimie anorganică, vol. I şi vol. II, Ed. Medicală, Bucureşti 2000
39. Ghe. Constantinescu, I. Roşca, I. Jitaru, C. Constantinescu, Chimie anorganică şi analitică, Ed. Did. şi Ped., Bucureşti 1983
40. S. Ifrim, I. Roşca, Chimie generală Ed. Tehnică Bucureşti 1989
41. Ghe. Constantinescu, I. Roşca, M. Negoiu, C. Constantinescu , Chimie anorganică, vol.II, Ed. Tehnică, Bucureşti 1986
42. N. Foca, D. Condurache, M. Goanţă, S. Oancea, Chimie anorganică. Structura elementelor chimice şi a combinaţiilor anorganice, Ed. "Ghe. Asachi" Iaşi 2002
43. S.A. Cotton, Lantanides and Actinides, Acad. Press London, New York, 1991
44. R. Colton, Inorg. Chem. 5, 299, 1972.
45. V. Aldea, V. Uivaroşi, Chimie anorganică. Elemente şi combinaţii, Ed. Medicală, Bucureşti 1999
46. A. Popa, C. Popa, Ghe. Mihăilă, Compuşi de incluziune, Ed. Ştiinţifică Bucureşti 1992
47. A. Bâtcă, Chimie anorganică modernă în întrebări şi răspunsuri, Ed. Şt. Şi Enciclopedică, Bucureşti 1981
48. S. Ifrim, Chimie generală, Ed. Did. Pedag. R.A., Bucureşti 2003

Scanned with OKEN Scanner

49. E. Puşcaş, D. C. Radu, Introducere în cunoaşterea şi măsurarea culorii, Ed. Dosoftei , Iaşi 1997
50. M. Vizitiu, Combinaţii complexe cu liganzi biologic activi, Teză de doctorat, Universitatea "Gh. Asachi" Iaşi, 2000
51. H. E. Werhoek, Chimie, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti 1994
52. D. Sibiescu, Combinaţii complexe utilizate în industria textilă şi influenţa unor factori asupra stabilităţii lor, Teză de doctorat, Universitatea "Gh. Asachi" Iaşi, 1999
53. V. Aldea, V. Uivaroşi, Chimie anorganică. Elemente şi combinaţii, Ed. Medicală, 1999
54. D. Bârcă- Gălăţeanu, M. Giurgea, Iancu Iova, V, Sahini, ş.a., Introducere în spectroscopia experimentală, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966
55. Balaban, M. Banciu, I. Pogany, Aplicaţii ale metodelor fizice în chimia organică, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983
56. H. F. Holtzclaw Jr, W.R. Robinson, General Chemistry, 8th Edition, Ed. D.C. Heath and Company, 1988
57. John Griffiths, Colour and Constitution of organic Molecules, Academic Press, Londra, New York, San Francisco, 1976
58. I.S. Lealikov, Metode fizico-chimice de analiză, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1963
59. V.V. Korşak., Progrese în chimia polimerilor, Traducere din limba rusă Ed. Ştiinţifică Bucureşti, 1968
60. F.G.A. Stone, Neorganiceskie polimerî, Traducere din limba engleză în limba rusă, Izd. Mir, Moskova 1965
61. C. Onofrei, S. Fişhel, Polimeri chelaţi în chimia analitică anorganică, Ed. Tehnopress Iaşi, 1998
62. Gr. Simionescu, C. Vasiliu- Oprea, Tratat de chimia compuşilor macromoleculari, vol. I, Ed. Did. Pedag. Bucureşti 1973
63. M.D. Sutiman. Bazele chimiei anorganice , Ed. Ecozone Iaşi, 2008

Scanned with OKEN Scanner

64. N. Foca , D. Sibiescu , S. Oancea , Metode fizico-chimice aplicate în studiul combinațiilor complexe, Ed. Tehnopress, Iași, 2006

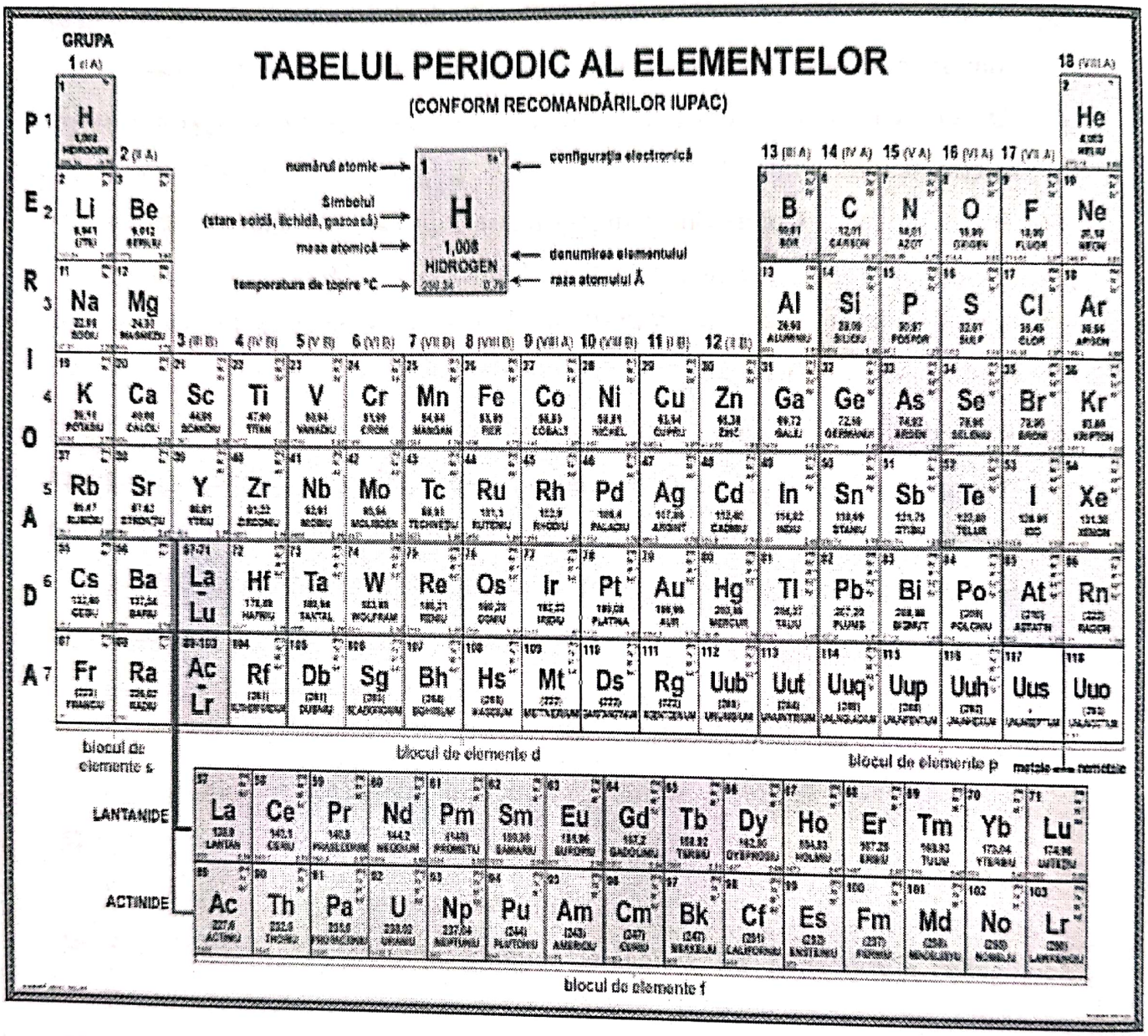
65. D. Sibiescu , Lucrări practice. Combinații complexe și luminofori utilizați în electronică, Ed. Pim, 2010

66. H. Zollinger , Color Chemistry:syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments, Helvetica Chimica Acta, 2003

67. D. Sibiescu , I. Cretescu , S.C. Stan , I. Rosca , Lantanide și aplicații , Ed. Performantica, 2010

68. S. C. Stan., D. Sibiescu , I. Rosca , I. Cretescu , D. M. Tutulea, G.Carja, brevet "Compozite fosforescente utilizate în surse de iluminare cu eficiență energetică ridicată", medalia de Bronz la Moscow International Salon of Inovations and Investments 07-10 September 2010 și medalia de aur la Inventika 2011.

Scanned with OKEN Scanner



Scanned with OKEN Scanner

Tipar digital realizat la:

EDITURA ŞI TIPOGRAFIA PIM
Şoseaua Ştefan cel Mare şi Sfânt nr. 4, Iaşi – 700497
Tel.:0730.086.676; Fax: 0332.440.730
E-mail: editura@pimcopy.ro
www.pimcopy.ro

Scanned with OKEN Scanner